
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-203943

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.Cl.

H01B 5/14

G09F 9/30

H01B 13/00

(21)Application number : 10-287271

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 24.09.1998

(72)Inventor : YUKINOBU MASAYA
KATO KENJI

(30)Priority

Priority number : 09309350 Priority date : 23.10.1997 Priority country : JP
09332401 17.11.1997 JP

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE BASE MATERIAL, ITS MANUFACTURE AND DISPLAY DEVICE USING THIS BASE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive base material that is excellent in weather resistance, conductivity and the like and allows its manufacturing cost to be reduced, and provide its manufacturing method, and also provide a display device to which this transparent conductive base material is applied.

SOLUTION: This transparent conductive base material is based on a transparent conductive base material equipped with a transparent double layer film composed of a transparent board, and a transparent conductive layer and a transparent coating layer which are formed on the transparent board sequentially; the transparent conductive layer is formed by using noble metal-coated fine silver particles of which surfaces are coated with simple gold or platinum substance, or a complex of gold and platinum and which have an average particle diameter of 1-100 nm and a binder matrix as main constituents. The transparent conductive base material has an excellent reflection prevention effect and transmitted light ray profile as compared with a conventional transparent conductive base material and also has good weather resistance and conductivity. In addition, a display device to which the transparent conductive base material is applied can restrain the surface reflection of the display screen and has a high electric-field shielding effect.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is equipped with the transparent two-layer film which consists of a transparent substrate, the transparent conductive layer formed one by one on this, and a transparent coat layer. For example, the Braun tube (CRT), a plasma display panel (PDP), The transparent conductivity base material used for the front board of display, such as a fluorescent display (VFD) and a liquid crystal display (LCD), etc. is started. It is related with the display with which improvement and its manufacture method of the transparent conductivity base material which is excellent in weatherability, conductivity, etc. and can moreover aim at reduction of a manufacturing cost especially, and this transparent conductivity base material were applied.

[0002]

[Description of the Prior Art] The environment where many OA equipment must be introduced into office by OA(OA)-ization in recent years, the display of OA equipment must be faced, and it must work all day is not new recently.

[0003] By the way, when working in contact with the cathode-ray tube (: called the above-mentioned Braun tube CRT) of a computer etc. as an example of OA equipment, the display screen is legible and it is required that there are no adhesion of dust and electric shock shock by electrification of a CRT front face out of not impressing a visual fatigue etc. Furthermore, in addition to this etc., we are anxious about the bad influence to the human body of a low frequency electromagnetic wave generated from CRT, and, recently, such an electromagnetic wave is wanted not to be revealed outside to CRT.

[0004] And it generates from a deflecting coil or a flyback transformer, and the above-mentioned electromagnetic wave has a lot of electromagnetic waves in the inclination revealed to the circumference increasingly with enlargement of television.

[0005] By the way, disclosure of a magnetic field can prevent most with the device of changing the configuration of a deflecting coil. It is possible to prevent on the other hand, when disclosure of electric field also forms a transparent conductive layer in the front-windshield front face of CRT.

[0006] The prevention method for disclosure of such electric field is theoretically [in recent years / as the cure taken for antistatic] the same. However, conductivity far higher than the conductive layer by which the above-mentioned transparent conductive layer was formed in antistatic is searched for. That is, for antistatic, it is 10⁸ at surface electrical resistance. Although omega / ** grade is enough, in order to prevent disclosure electric field (electric-field shield), it is at least 10⁶. It is necessary to form the transparent conductive layer of low resistance which are below 10³ohms / ** preferably below omega/**.

[0007] then -- although some proposals are made from before in order to cope with the above-mentioned demand -- the inside of it -- a low cost -- and the method of calcinating the application liquid for transparent conductive-layer formation which distributed the conductive particle in the solvent with inorganic binders, such as an alkyl silicate, at the temperature of 200 degrees C or less after an application / dryness to the front windshield of CRT is learned as a way low surface electrical resistance is realizable

[0008] And the method using this application liquid for transparent conductive-layer formation is far simple compared with the formation method of other transparent conductive layers, such as vacuum deposition and a spatter, is low, and is a very advantageous method as an electric-field shield which can be processed to CRT. [of a manufacturing cost]

[0009] As the above-mentioned application liquid for transparent conductive-layer formation used for this method, what applied the indium stannic-acid ghost (ITO) to the conductive particle is known. However, the surface electrical resistance of the film obtained is 10⁴-10⁶. Since it was high and the amendment circuit for electric-field cancellation was [being omega/being **, and] needed for fully covering disclosure electric field, there was a problem from which the part and a manufacturing cost become comparatively high-priced. On the other hand, although membranous permeability becomes low a little compared with the application liquid which used ITO with the application liquid for transparent conductive-layer formation which used the metal powder for the above-mentioned conductive particle, it is 10²-10³. The low resistance film omega/** is obtained. Therefore, it is thought that it becomes advantageous in cost since the amendment circuit mentioned above becomes unnecessary, and it will become the mainstream from now on.

[0010] And it is restricted to noble metals, such as the silver and gold which cannot oxidize easily in air as a metal particle applied to the above-mentioned application liquid for transparent conductive-layer formation as shown in JP,8-77832,A, JP,9-55175,A, etc., platinum, a rhodium, and palladium. This is because an oxide film will surely be formed in the front face of metal particles, such as this, under air atmosphere and conductivity good as a transparent conductive layer is no longer

acquired, when metal particles other than noble metals, for example, iron, nickel, cobalt, etc. are applied.

[0011] Moreover, on the other hand, in order to make the display screen legible, performing **** processing to a face panel front face, and suppressing reflection of a screen is also performed. Although this **** processing is made also by the method to which prepare detailed irregularity and surface diffuse reflection is made to increase, when this method is used, in order that resolution may fall and quality of image may fall off, it cannot say it as a not much desirable method. Therefore, it is desirable to perform **** processing by the interferometer method which controls the refractive index and thickness of a transparent coat so that the reflected light may produce destructive interference to an incident light rather. In order to acquire a low reflection effect by such interferometer method, the two-layer structure film which generally set the optical thickness of a high refractive-index film and a low refractive-index film as $1/4\lambda$, $1/4\lambda$ or $1/2\lambda$, and $1/4\lambda$, respectively is adopted, and the film which consists of the above-mentioned indium stannic-acid ghost (ITO) particle is also used as this kind of a high refractive-index film.

[0012] In addition, in a metal, among optical constants (n :refractive index, k :extinction coefficient), although the value of n was small, even when the transparent conductive layer which the value of k becomes from a metal particle since it is extremely large compared with ITO etc. is used, the acid-resisting effect by interference of light is acquired by the two-layer structure film like ITO (high refractive-index film).

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, although it is limited to noble metals, such as silver, gold, platinum, a rhodium, and palladium, as a metal particle applied to the conventional application liquid for transparent conductive-layer formation as mentioned above When electric resistance, such as this, is compared, the specific resistance of platinum, a rhodium, and palladium It was more advantageous to apply a silver particle metallurgy particle by 10.6 and 5.1 or 10.8micro ohm-cm for forming the low transparent conductive layer of surface electrical resistance, since it is high compared with 1.62 or 2.2micro ohm-cm of silver and gold, respectively.

[0014] However, when a silver particle is applied, sulfuration and degradation by brine are intense, the problem was in weatherability, and when another side and a golden particle were applied, although the problem of the above-mentioned weatherability was lost, it had the problem on cost like the case where a platinum particle, a rhodium particle, a palladium particle, etc. are applied. Furthermore, when a golden particle is applied, in order for the transparent conductive layer itself formed of the optical property peculiar to gold to absorb a part of visible ray, in the screen of display, such as CRT as which a flat transmitted-light profile is required throughout a visible ray, it had the inapplicable trouble.

[0015] The place which this invention was made paying attention to such a trouble, and is made into the technical problem is to excel in weatherability, conductivity, etc., offer the transparent conductivity base material which can moreover aim at reduction of a manufacturing cost, and its manufacture method, and offer the display with which the transparent conductivity base material of a doubling lever was applied.

[0016]

[Means for Solving the Problem] Namely, invention concerning a claim 1 is premised on a transparent conductivity base material equipped with the transparent two-layer film which consisted of a transparent substrate, and the transparent conductive layer formed one by one on this transparent substrate and a transparent coat layer. It is characterized by the above-mentioned transparent conductive layer making the principal component the noble-metals coat silver particle of 1-100nm of mean particle diameters by which the front face of a silver particle was coated with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum, and the binder matrix. Moreover, invention concerning a claim 2 is premised on the transparent conductivity base material concerning invention according to claim 1. The amount of coating of the gold in the above-mentioned noble-metals coat silver particle, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum is characterized by being set as the range of the 5 - 100 weight section to the silver 100 weight section.

[0017] Next, invention concerning a claim 3 is premised on the transparent conductivity base material concerning invention according to claim 1 or 2. Invention which is characterized by containing the conductive oxide particle in the above-mentioned transparent conductive layer, and relates to a claim 4 The above-mentioned conductive oxide particle is characterized by being one or more sorts of particles chosen from the tin oxide, the tin antimony oxide, or the indium stannic-acid ghost a premise [a transparent conductivity base material according to claim 3].

[0018] Moreover, invention concerning a claim 5 is premised on a transparent conductivity base material according to claim 1 to 4. Invention which the above-mentioned binder matrix and transparent coat layer of a transparent conductive layer are characterized by making silicon oxide into a principal component, and requires them for a claim 6 The surface electrical resistance of the above-mentioned transparent conductive layer is 10-3000ohm/** on the assumption that a transparent conductivity base material according to claim 1 to 5. And it is characterized by the standard deviation of the permeability of only the transparent two-layer film which does not contain the above-mentioned transparent substrate in each wavelength in every 5nm of a visible-ray wavelength region (380-780nm) being 0 - 5%.

[0019] Next, invention concerning claims 7-12 relates to invention which specified the manufacture method of the above-mentioned transparent conductivity base material.

[0020] Namely, invention concerning a claim 7 is premised on the manufacture method of a transparent conductivity base material according to claim 1. The application liquid for transparent conductive-layer formation which makes a principal component the noble-metals coat silver particle of 1-100nm of mean particle diameters distributed by a solvent and this solvent is applied on the above-mentioned transparent substrate. Subsequently, invention which is characterized by heat-treating and relates to a claim 8 after applying the application liquid for transparent coat stratification The amount of

coating of the gold in the above-mentioned noble-metals coat silver particle, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum is characterized by being set as the range of the 5 - 100 weight section to the silver 100 weight section a premise [the manufacture method of a transparent conductivity base material according to claim 7].

[0021] Moreover, invention concerning a claim 9 is premised on the manufacture method of a transparent conductivity base material according to claim 7 or 8. Invention which is characterized by containing the conductive oxide particle and starts in the above-mentioned application liquid for transparent conductive-layer formation at a claim 10 The above-mentioned conductive oxide particle is characterized by being one or more sorts of particles chosen from the tin oxide, the tin antimony oxide, or the indium stannic-acid ghost a premise [the manufacture method of a transparent conductivity base material according to claim 9].

[0022] Moreover, invention concerning a claim 11 is premised on the manufacture method of a transparent conductivity base material according to claim 7 to 10. Invention which is characterized by containing the inorganic binder which constitutes the binder matrix of a transparent conductive layer, and starts in the above-mentioned application liquid for transparent conductive-layer formation at a claim 12 The above-mentioned application liquid for transparent coat stratification is characterized by making the silica sol into a principal component a premise [the manufacture method of a transparent conductivity base material according to claim 7 to 11].

[0023] Next, invention concerning a claim 13 is characterized by for a transparent conductivity base material according to claim 1 to 6 carrying out the transparent two-layer film side outside, and incorporating it as the above-mentioned front board, on the assumption that display equipped with the main part of equipment, and the front board arranged at this front-face side.

[0024]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the form of operation of this invention is explained in detail.

[0025] First, gold or platinum of this invention is chemically stable, and since it excels in weatherability, chemical resistance, oxidation resistance, etc., if the front face of a silver particle is coated with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum, it is based on the view that the chemical stability can be raised. Moreover, although the electric resistance of platinum is high a little compared with silver and gold as mentioned above, since the complex material of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum is applied as a coating layer of the above-mentioned silver particle front face, it does not spoil good silver conductivity. In addition, although the method of making silver alloy with gold, platinum or gold, and platinum, considering as an alloy particle, and making properties, such as weatherability mentioned above, improve is also considered instead of coating a silver particle with the above-mentioned gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum By this method, a lot of gold, platinum or gold, and platinum are needed from it being necessary to make high concentration of the gold in the whole particle, a platinum simple substance or gold, and platinum, and there is difficulty in cost. Solution of the trouble mentioned above by applying the noble-metals coat silver particle by which the front face of a silver particle was coated with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum in this invention from the above idea as a metal particle in the application liquid for transparent conductive-layer formation is aimed at.

[0026] That is, if the front face of a silver particle is coated with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum, since the silver inside a noble-metals coat silver particle will be protected by gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum, weatherability, chemical resistance, etc. are improved remarkably. For example, if it is under brine 5%, although the silver particle of the chloride ion in brine and a transparent conductive layer will react, it will deteriorate remarkably in a short time of less than 1 hour and even exfoliation of the film in a transparent conductive layer will be produced, the transparent conductive layer which consists of a silver particle and the binder matrix which makes silicon oxide a principal component In the case of the transparent conductive layer which applied the noble-metals coat silver particle coated with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum Although based also on the amount of coating of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum complex, even being immersed in 24 hours or more does not change at all, but, as for a transparent conductive layer, shows the outstanding weatherability. Moreover, the transparent conductive layer to which does not have degradation of the electric resistance by oxidization, either, in order that gold and platinum may not oxidize in the atmosphere, and the noble-metals coat silver particle was applied is superior to the surface electrical resistance of the transparent conductive layer to which the silver particle was applied.

[0027] Here, the above-mentioned noble-metals coat silver particle in this invention requires that the mean particle diameter is 1-100nm (claim 1). In the case of less than 1nm, manufacture of this particle is difficult, and is easy to condense and is not still more practical in coating liquid. Moreover, it is because surface electrical resistance becomes high too much and is not practical even when the visible-ray permeability of the formed transparent conductive layer becomes low too much, thickness is set up thinly temporarily and visible-ray permeability is made high if 100nm is exceeded. In addition, the mean particle diameter here shows the mean particle diameter of the particle observed with a transmission electron microscope (transverse electromagnetic).

[0028] Next, as for the amount of coating of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum complex, in the above-mentioned noble-metals coat silver particle, it is [setting it as the range of the 5 - 100 weight section to the silver 100 weight section] good to set it as the range of 10 - 50 weight section preferably desirably (claim 2). It is because there is difficulty in cost when the protective effect of coating may become weaker, weatherability may become bad a little, if the amount of coating of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum complex is under 5 weight sections, and the 100 weight sections are exceeded conversely.

[0029] In addition, you may add one or more sorts of conductive oxide particles chosen from the tin oxide, the tin antimony

oxide, or the indium stannic-acid ghost into the transparent conductive layer in order to aim at improvement in the film permeability in a transparent conductive layer (a claim 3, claim 4). in this case, the compounding ratio of the noble-metals coat silver particle in a transparent conductive layer, and a conductive oxide particle -- the noble-metals coat silver particle 100 weight section -- receiving -- the conductive oxide particle 1 - the 200 weight sections -- it is good to set it as the range of the 10 - 100 weight section preferably. It is because resistance of a transparent conductive layer becomes high too much and is not practical if the effect of conductive oxide particle addition will not be seen if the loadings of a conductive oxide particle are under 1 weight section, but the 200 weight sections are exceeded conversely. Moreover, the mean particle diameter of a conductive oxide particle has desirable about 1-100nm like the above-mentioned noble-metals coat silver particle.

[0030] Next, the application liquid for transparent conductive-layer formation containing the above-mentioned noble-metals coat silver particle can manufacture this by the following methods. By namely, the known method ([the Carey-Lea method, Am.J.Sci., 37 and 47 (1889), Am.J.Sci., 38] (1889)) [for example,] After preparing the colloidal-dispersion liquid of a silver particle, reducing agents, such as a hydrazine, are added to this distributed liquid. Furthermore, by adding the solution of an aurate or a platinate, or the mixed solution of an aurate and a platinate there, coating of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum complex is performed to a silver particle, and noble-metals coat silver particle distribution liquid is obtained. In addition, it is also possible to prepare the noble-metals coat silver particle distribution liquid with which it replaced with the method using the above-mentioned mixed solution of an aurate and a platinate, the solution of an aurate and the solution of a platinate were separately added, and gold and platinum complex were coated. Moreover, you may add the little dispersant of the colloidal-dispersion liquid of a silver particle, the solution of an aurate, the solution of a platinate, and the mixed solution of an aurate and a platinate to any one or each at least as occasion demands at the coating process of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum complex. Then, it is desirable to lower the electrolyte concentration in distributed liquid by methods, such as dialysis, electrodialysis, the ion exchange, and an ultrafiltration. This is because colloid will generally be condensed with an electrolyte if electrolyte concentration is not lowered, and this phenomenon is known also as a Schulze-Hardy rule. In addition, since it is the same, when blending the conductive oxide particle chosen from the tin oxide, the tin antimony oxide, or the indium stannic-acid ghost into the above-mentioned noble-metals coat silver particle distribution liquid or the application liquid for transparent conductive-layer formation, it is desirable to fully perform desalting of conductive oxide particles, such as this, or the distributed liquid of those. And finally the quality governings (particle concentration, moisture concentration, etc.) by addition of concentration dehydration from the obtained noble-metals coat silver particle distribution liquid, the organic solvent, etc. are made, and the above-mentioned application liquid for transparent conductive-layer formation is prepared. In this application liquid for transparent conductive-layer formation, the basis of the silver particle front face being coated with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum. In the particle observation and component analysis (EDX:energy-dispersion type X-ray-analysis equipment) by the transmission electron microscope (transverse electromagnetic), it is before and after coating of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum complex, and a particle diameter is hardly changing, And a distribution of gold, a platinum simple substance or gold, and platinum complex is uniform to each particle, Furthermore, it is technically checked from the coordination number of the gold in EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure:wide area X-ray absorption fine structure) analysis, a platinum simple substance or gold, and platinum complex.

[0031] In addition, about the covering form of gold and platinum complex over a silver particle, various kinds of forms can be considered again by the combination timing of solutions, such as this, the difference in the concentration of the aurate and platinate to apply, etc. by the difference in whether the solution of an aurate and the solution of a platinate are applied at the coating process of gold and platinum complex, or the mixed solution of an aurate and a platinate is applied. That is, gold covers all front faces or a part of silver particle with the difference among conditions, such as this, and it is reverse and platinum covers all front faces or a part of silver particle, and gold has covered the whole or the form which has covered all the front faces of a silver particle with this state where there is nothing with a heavy bird clapper mutually, and platinum and gold are simple substances, respectively, or it was alloyed can be considered [**** / that platinum has covered the whole].

[0032] Moreover, in the above-mentioned method, the coating reaction of the gold to a silver particle front face, a platinum simple substance or gold, and platinum complex occurs, because a detailed silver particle already exists so much in liquid, and in case gold and platinum arise by reduction of an aurate and a platinate, it is because it goes on on the conditions in energy with more advantageous growing up to be the front face by using a silver particle as a nucleus rather than gold and platinum carry out karyogenesis (uniform karyogenesis) independently.

[0033] Thus, the principal part consists of transparent two-layer films which consist of the lower layer of the transparent conductive layer to which the transparent conductivity base material concerning this invention makes a principal component transparent substrates, such as a glass substrate and a plastic plate, and the noble-metals coat silver particle of 1-100nm of mean particle diameters formed on this transparent substrate, and a binder matrix, and the upper layer of the transparent coat layer formed on this transparent conductive layer.

[0034] And for forming the above-mentioned transparent two-layer film on a transparent substrate, this can be performed by the following methods. For example, after applying the application liquid for transparent conductive-layer formation which makes a principal component the noble-metals coat silver particle of 1-100nm of mean particle diameters distributed by a solvent and this solvent on transparent substrates, such as a glass substrate and a plastic plate, by the technique of a spray coat, a spin coat, a wire bar coat, a doctor blade coat, etc. and drying if needed, an overcoat is carried out by the technique of having mentioned above the application liquid for transparent coat layer formation which makes a silica sol etc. a principal component. Next, after carrying out an overcoat, the application liquid for transparent coat layer formation which heat-treated

and carried out the overcoat at the temperature of about 50-250 degrees C is hardened, and the above-mentioned transparent two-layer film is formed (claim 7). In addition, although a problem is not produced in heat-treatment of about 50-250 degrees C since the noble-metals coat silver particle is protected with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum, when it exceeds 200 degrees C as it is a silver particle, a surface-electrical-resistance value rises by oxidization diffusion, and degradation of a film arises.

[0035] When an overcoat is carried out by the technique of having mentioned above the application liquid for transparent coat layer formation which makes a silica sol etc. a principal component here, In the gap of the noble-metals coat silver particle layer formed with the application liquid for transparent coat layer formation made into a principal component, the noble-metals coat silver particle applied beforehand It is that the silica-sol liquid (this silica-sol liquid serves as a binder matrix which makes silicon oxide a principal component by the above-mentioned heat-treatment) which carried out the overcoat sinks in, and conductive improvement, improvement in intensity, and much more improvement in weatherability are attained simultaneously. Furthermore, in the optical constant (n-ik) of the transparent conductive layer distributed in the above-mentioned binder matrix to which a noble-metals coat silver particle makes silicon oxide a principal component, although a refractive index n is not so large, since it is large, an extinction coefficient k can fall the reflection factor of a transparent two-layer film sharply by the transparent two-layer membrane structure of the above-mentioned transparent conductive layer and a transparent coat layer. And as shown in drawing 1, even if it compared with the case where an ITO particle (example 2 of comparison) and a silver particle (example 1 of comparison) are applied, when the noble-metals coat silver particle (example 1) coated with the golden simple substance is used, a reflection factor is improved in the short wavelength region (380-500nm) of a visible ray. Moreover, the transmitted light line profile of a transparent two-layer film is also improved by coating a silver particle with a golden simple substance in the short wavelength region of a visible ray, as shown in drawing 2. For example, although there is about 7% about the permeability of only the transparent two-layer film which does not contain the transparent substrate in each wavelength in every 5nm of a visible-ray wavelength region (380-780nm) when the standard deviation is compared, and a silver particle (example 1 of comparison) is used a silver particle -- a noble-metals coat -- carrying out (examples 1-11) -- it becomes about 2 - 3% of small value, and the very flat transparency profile is obtained (claim 6) Although it is not yet clear about the reason reflection of these transparent two-layer film and a transparency property are improved, change of the surface plasmon of the metal particle by having coated the silver particle with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum can be considered.

[0036] Here, as a silica sol applied to the above-mentioned application liquid for transparent coat stratification, water and an acid catalyst can be added to an ortho alkyl silicate, it can understand an added water part, and the polymerization object as for which the polymerization object to which dehydration condensation polymerization was advanced, or the alkyl silicate solution of marketing to which hydrolysis condensation polymerization was already advanced to 4 - the pentamer advanced hydrolysis and dehydration condensation polymerization further can be used. In addition, if dehydration condensation polymerization advances, since solution viscosity will rise and it will finally solidify, about the degree of dehydration condensation polymerization, it adjusts to the place below the upper limit viscosity which can be applied on transparent substrates, such as a glass substrate and a plastic plate. However, although it will not be specified especially if the degree of dehydration condensation polymerization is the level below the above-mentioned upper limit viscosity, when film intensity, weatherability, etc. are taken into consideration, 500 to about 3000 are desirable at weight average molecular weight. . And at the time of heating baking of a transparent two-layer film, a dehydration condensation polymerization reaction completes an alkyl silicate partial hydrolysis polymerization object mostly, and it becomes a stiff silicate film (film which makes silicon oxide a principal component). In addition, it is also possible to add a magnesium flux particle, an alumina sol, a titania sol, a zirconia sol, etc. to the above-mentioned silica sol, to adjust the refractive index of a transparent coat layer to it, and to change the reflection factor of a transparent two-layer film into it.

[0037] Moreover, in addition to the noble-metals coat silver particle of 1-100nm of mean particle diameters distributed by a solvent and this solvent, in the formation process of the above-mentioned transparent conductive layer, you may use the application liquid for transparent conductive-layer formation with which the silica-sol liquid as an inorganic binder component which constitutes a binder matrix was blended (claim 11). Also in this case, the application liquid for transparent conductive-layer formation with which silica-sol liquid is contained is applied, and the same transparent two-layer film is obtained by carrying out an overcoat by the technique of having mentioned above the application liquid for transparent coat stratification, after making it dry if needed. In addition, since it is the same as that of the case where a conductive oxide particle is blended in the application liquid for transparent conductive-layer formation, it is desirable to fully perform the desalting also about the above-mentioned silica-sol liquid blended in the application liquid for transparent conductive-layer formation.

[0038] Since the transparent conductivity base material which starts this invention as explained above has the acid-resisting effect and the transmitted-light profile superior to conventionally and has good weatherability and a high electric-field shielding effect, it is applicable to the front board which constitutes the part in display, such as the Braun tube (CRT) mentioned above, a plasma display panel (PDP), a fluorescent display (VFD), a field emission display (FED), an electroluminescence display (ELD), and a liquid crystal display (LCD).

[0039]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained concretely, this invention is not limited to these examples. Moreover, "%" in the text shows "weight %" except for permeability, a reflection factor, and haze (% of a value), and the "section" shows the "weight section."

[0040] [Example 1] The colloidal-dispersion liquid of a silver particle was prepared by the above-mentioned Carey-Lea method. After adding 39g of iron-sulfate (II) solution, and the mixed liquor of 48g of 37.5% sodium-citrate solution to 33g of silver-nitrate solution 23% 9% and specifically filtering and washing sediment, pure water was added and the colloidal-dispersion liquid (Ag:0.45%) of a silver particle was prepared. Having added 0.5g of hydrazine solution to 15g of colloidal-dispersion liquid of this silver particle 1%, and stirring, 15g (Au:0.1%) of auric-acid potassium [KAu (OH)₄] solution and the mixed liquor of 0.3g of 2% macromolecule dispersant solution were added, and the colloidal-dispersion liquid of a noble-metals coat silver particle with which the golden simple substance was coated was obtained. After desalting the colloidal-dispersion liquid of this noble-metals coat silver particle with ion exchange resin (Mitsubishi Chemical tradename diamond ion SK1B, SA20AP), ethanol (EA) and diacetone alcohol (DAA) were added to the liquid condensed by ultrafiltration, and the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag:0.217%, Au:0.057%, water:11.8%, EA:82.9%, DAA:5.0%) with which a noble-metals coat silver particle is contained was obtained. As a result of observing the obtained application liquid for transparent conductive-layer formation with a transmission electron microscope, the mean particle diameter of a noble-metals coat silver particle was 7.2nm.

[0041] Next, the application liquid for transparent conductive-layer formation with which a noble-metals coat silver particle is contained On the glass substrate (soda lime glass with a thickness of 3mm) heated by 40 degrees C The transparent conductive layer which carries out the spin coat (for 130rpm and 60 seconds) of the silica-sol liquid, is made to harden 180 degrees C for 20 minutes further continuously, and contains a noble-metals coat silver particle after carrying out a spin coat (for 130rpm and 60 seconds), The glass substrate with a transparent two-layer film which consisted of transparent coat layers which consist of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., the transparent conductivity base material concerning an example 1, was obtained.

[0042] The above-mentioned silica-sol liquid the methyl silicate 51 (tradename by the COL coat company) here The 19.6 sections, The ethanol 57.8 section, the 1% nitric-acid solution 7.9 section, and the pure water 14.7 section are used. That whose SiO₂ solid-content (silicon oxide) concentration is 10% is prepared, and, finally it is SiO₂. It diluted by the mixture (IPA/NBA=3/1) of isopropyl alcohol (IPA) and n-butanol (NBA), and has obtained so that solid-content concentration may become 0.7%.

[0043] And the film property (the standard deviation of surface electrical resistance, visible-ray permeability, and permeability, a haze value, a bottom reflection factor / bottom wavelength) of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1. In addition, the above-mentioned bottom reflection factor means the minimum reflection factor in the reflective profile of a transparent conductivity base material, and bottom wavelength means wavelength [in / the minimum / in a reflection factor]. Moreover, the reflective profile of the transparent conductivity base material concerning the manufactured example 1 is doubled with drawing 1 and drawing 3, and a transparency profile is doubled with drawing 2 and drawing 4, and it is shown.

[0044] In addition, the permeability of only the transparent two-layer film which does not contain the transparent substrate (glass substrate) in each wavelength in every 5nm of a visible-ray wavelength region (380-780nm) in Table 1 is called for as follows. permeability (%) = [(permeability measured whole transparent substrate) / (permeability of transparent substrate)] x 100 [namely,] of only the transparent two-layer film which does not contain a transparent substrate -- here, especially in this specification, unless reference is made, as permeability, the value measured the whole transparent substrate (that is, the thing of the transparent two-layer film containing a transparent substrate means the above-mentioned transparent conductivity base material) is used

[0045] Moreover, the surface electrical resistance of a transparent two-layer film was measured using Mitsubishi Chemical surface-electrical-resistance meter RORESUTA AP (MCP-T400). A haze value and visible-ray permeability were measured using every transparent substrate and the Murakami color technical research center hazemeter (HR-200). The reflection factor and reflection / transparency profile were measured using the spectrophotometer (U-4000) by Hitachi, Ltd. Moreover, the JEOL transmission electron microscope is estimating the particle size of a noble-metals coat silver particle.

[0046] The colloidal-dispersion liquid of a silver particle prepared by the same method as the [example 2] example 1 is used. Hydrazine solution and auric-acid potassium solution (Au:0.15%) are used 1.5%. the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag: -- 0.221%) which the noble-metals coat silver particle of 6.3nm of mean particle diameters distributed Au: 0.079%, water : 5.0%, EA:89.7%, and DAA:5.0% are obtained. And except having diluted so that the SiO₂ solid-content (silicon oxide) concentration of silica-sol liquid might become 0.65% It carried out like the example 1 and the glass substrate with a transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing a noble-metals coat silver particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., the transparent conductivity base material concerning an example 2, was obtained.

[0047] And the film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1. Moreover, the reflective profile of the transparent conductivity base material concerning the manufactured example 2 is shown in drawing 5, and a transparency profile is shown in drawing 6.

[0048] The colloidal-dispersion liquid of a silver particle prepared by the same method as the [example 3] example 1 is used. Hydrazine solution and auric-acid potassium solution (Au:0.05%) are used 0.5%. the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag: -- 0.24%) which the noble-metals coat silver particle of 6.8nm of mean particle diameters distributed Au: 0.028%, water : 3.7%, EA:91.0%, and DAA:5.0% are obtained. And except having diluted so that the SiO₂ solid-content (silicon oxide) concentration of silica-sol liquid might become 0.65% It carried out like the example 1 and the glass substrate with a transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing a noble-metals

coat silver particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., the transparent conductivity base material concerning an example 3, was obtained.

[0049] The film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0050] Agitating using the colloidal-dispersion liquid of a silver particle prepared by the same method as the [example 4] example 1 without adding the hydrazine solution as a reducing agent 15g (Au:0.05%) of auric-acid potassium solution is added. by the substitution reaction of gold and silver the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag: -- 0.245%) which obtained the colloidal-dispersion liquid of a noble-metals coat silver particle, and the noble-metals coat silver particle of 6.5nm of mean particle diameters distributed Au: 0.025%, water : except having obtained 7.6%, EA:87.1%, and DAA:5.0% It carried out like the example 1 and the glass substrate with a transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing a noble-metals coat silver particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., the transparent conductivity base material concerning an example 4, was obtained.

[0051] The film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0052] The solution which the noble-metals coat silver particle of 7.1nm of mean particle diameters distributed using 0.4g of hydrazine solution and auric-acid potassium solution (Au:0.075%) 1% was obtained using the colloidal-dispersion liquid of a silver particle prepared by the same method as the [example 5] example 1. next, the inside of this solution -- the indium stannic-acid ghost (ITO) particle (the Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. make --) of 0.03 micrometers of mean particle diameters The ITO distribution liquid which fully desalted according to the ion exchange and was obtained, using tradename SUFP-HX is added. the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag: -- 0.294%) which the noble-metals coat silver particle and the ITO particle finally distributed Au: 0.049%, ITO:0.1%, water : 9.7%, EA:84.95%, While DAA:4.9% is obtained and weight average molecular weight uses the glass substrate which diluted so that SiO₂ solid-content (silicon oxide) concentration might become 0.8% using the silica-sol liquid of 1920, and was heated by 35 more degrees C Except having carried out the spin coat of the application liquid for transparent conductive-layer formation, and the silica-sol liquid the condition for 60 seconds by 150rpm, and having stiffened 210 degrees C for 20 minutes It carried out like the example 1 and the glass substrate with a transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing a noble-metals coat silver particle and an ITO particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., the transparent conductivity base material concerning an example 5, was obtained.

[0053] And the film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1. Moreover, the reflective profile of the transparent conductivity base material concerning the manufactured example 5 is shown in drawing 7, and a transparency profile is shown in drawing 8.

[0054] The solution which the noble-metals coat silver particle of 7.1nm of mean particle diameters distributed using 0.4g of hydrazine solution and auric-acid potassium solution (Au:0.075%) 1% was obtained using the colloidal-dispersion liquid of a silver particle prepared by the same method as the [example 6] example 1. next, the inside of this solution -- the antimony stannic-acid ghost (ATO) particle (the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make --) of 0.01 micrometers of mean particle diameters The ATO distribution liquid which fully desalted according to the ion exchange and was obtained, using tradename SN-100P is added. the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag: -- 0.29%) which the noble-metals coat silver particle and the ATO particle finally distributed Au: 0.048%, ATO:0.174%, water : 11.0% and EA:83.58 and DAA:4.9% are obtained. And while using the glass substrate with which weight average molecular weight diluted so that SiO₂ solid-content (silicon oxide) concentration might become 0.8% using the silica-sol liquid of 1920, and it was heated by 35 more degrees C Except having carried out the spin coat of the application liquid for transparent conductive-layer formation, and the silica-sol liquid the condition for 60 seconds by 150rpm, and having stiffened 210 degrees C for 20 minutes It carried out like the example 1 and the glass substrate with a transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing a noble-metals coat silver particle and an ATO particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., the transparent conductivity base material concerning an example 6, was obtained.

[0055] And the film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1. Moreover, the reflective profile of the transparent conductivity base material concerning the manufactured example 6 is shown in drawing 9, and a transparency profile is shown in drawing 10.

[0056] The colloidal-dispersion liquid of a silver particle prepared by the same method as the [example 7] example 1 is used. 0.4g of hydrazine solution and auric-acid potassium solution (Au:0.075%) are used 1%. Obtain the distributed concentration liquid of a noble-metals coat silver particle, and the solution which contained the tetramer (tradename methyl silicate 51 by the COL coat company) of the tetramethyl silicate as an inorganic binder in this is added. the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag: -- 0.29%) which the noble-metals coat silver particle of 7.0nm of mean particle diameters distributed Au: 0.052%, SiO₂ : 0.02%, water : [8.78%, EA:85.85%,] While DAA:5.0% is obtained and weight average molecular weight uses the glass substrate which diluted so that SiO₂ (silicon oxide) solid-content concentration might become 0.7% using the silica-sol liquid of 2460, and was heated by 35 more degrees C Except having carried out the spin coat of the application liquid for transparent conductive-layer formation, and the silica-sol liquid the condition for 60 seconds by 150rpm, and having stiffened 210 degrees C for 20 minutes It carried out like the example 1 and the glass substrate with a transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing a noble-metals coat silver particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., the

transparent conductivity base material concerning an example 7, was obtained.

[0057] The film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0058] After adding 39g of iron-sulfate (II) solution, and the mixed liquor of 48g of 37.5% sodium-citrate solution to 33g of silver-nitrate solution 23% [example 8] 9% and filtering and washing sediment, pure water was added and the colloidal-dispersion liquid (Ag:0.49%) of a silver particle was prepared. Having added 5g of 1% solution of hydrazine 1 hydrate (N_2H_4 and H_2O), and stirring in 240g of colloidal-dispersion liquid of this silver particle, 200g (Pt:0.06%) of platinum (IV) acid potassium $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6]$ solution was added, and the colloidal-dispersion liquid of a noble-metals coat silver particle with which the platinum simple substance was coated was obtained. After condensing the colloidal-dispersion liquid of this noble-metals coat silver particle with an ultrafiltration, ethanol (EA) and diacetone alcohol (DAA) were added to the desalted concentration liquid which repeated and acquired the process which adds pure water to this concentration liquid, and is again condensed with an ultrafiltration, and the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag:0.245%, Pt:0.025%, water:7.48%, EA:87.25%, DAA:5.0%) was obtained. As a result of observing the obtained application liquid for transparent conductive-layer formation with a transmission electron microscope, the mean particle diameter of a noble-metals coat silver particle was 9.2nm.

[0059] This application liquid for transparent conductive-layer formation next, on the glass substrate (soda lime glass with a thickness of 3mm) heated by 40 degrees C The transparent conductive layer which carries out the spin coat (for 130rpm and 60 seconds) of the silica-sol liquid, is made to harden 180 degrees C for 20 minutes further continuously, and contains a noble-metals coat silver particle after carrying out a spin coat (for 130rpm and 60 seconds), The glass substrate with a transparent two-layer film which consisted of transparent coat layers which consist of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., the transparent conductivity base material concerning an example 8, was obtained.

[0060] The above-mentioned silica-sol liquid the methyl silicate 51 (tradename by the COL coat company) here The 19.6 sections, The ethanol 57.8 section, the 1% nitric-acid solution 7.9 section, and the pure water 14.7 section are used. That whose SiO_2 solid-content (silicon oxide) concentration is 10% is prepared, and, finally it is SiO_2 . It diluted by the mixture (IPA/NBA=3/1) of isopropyl alcohol (IPA) and n-butanol (NBA), and has obtained so that solid-content concentration may become 0.65%.

[0061] And the film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1. Moreover, the reflective profile of the transparent conductivity base material concerning the manufactured example 8 is doubled with drawing 11 and drawing 13, and a transparency profile is doubled with drawing 12 and drawing 14, and it is shown.

[0062] The colloidal-dispersion liquid of a silver particle prepared by the same method as the [example 9] example 8 is used. 6.3g of and 1% solution of hydrazine 1 hydrate (N_2H_4 and H_2O), The mixed solution of 121g (Au:0.098%) of solution and 121g (Pt:0.065%) of aurate $[\text{KAu}(\text{OH})_4]$ potassium [platinic-acid] $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6]$ solution is used. the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag: -- 0.26%) which distributed the noble-metals coat silver particle of 11.7nm of mean particle diameters coated with the complex of gold and platinum Au: 0.03%, Pt:0.02%, water : except having obtained 7.48%, EA:87.2%, and DAA:5.0% It carried out like the example 8 and the glass substrate with a transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing a noble-metals coat silver particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., the transparent conductivity base material concerning an example 9, was obtained.

[0063] And the film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1. Moreover, the reflective profile of the transparent conductivity base material concerning the manufactured example 9 is shown in drawing 15, and a transparency profile is shown in drawing 16.

[0064] Agitating using the colloidal-dispersion liquid of a silver particle prepared by the same method as the [example 10] example 8 without adding the above-mentioned hydrazine solution as a reducing agent 203g (Pt:0.064%) of platinic-acid potassium $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6]$ solution is added. by the substitution reaction of platinum and silver the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag: -- 0.24%) which distributed the noble-metals coat silver particle of 9.2nm of mean particle diameters coated with platinum Pt: 0.025%, water : except having obtained 9.2%, EA:85.53%, and DAA:5.0% It carried out like the example 8 and the transparent conductivity base material concerning the glass substrate 10 with a transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing a noble-metals coat silver particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., an example, was obtained.

[0065] The film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1.

[0066] Agitating using 240g (Ag:0.49%) of colloidal-dispersion liquid of a silver particle prepared by the same method as the [example 11] example 8 without adding the above-mentioned hydrazine solution as a reducing agent 203g (Pt:0.064%) of platinic-acid potassium $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6]$ solution was added, and the solution which distributed the noble-metals coat silver particle of 9.2nm of mean particle diameters coated with platinum by the substitution reaction of platinum and silver was obtained. next, the inside of this solution -- the indium stannic-acid ghost (ITO) particle (the Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. make --) of 0.03 micrometers of mean particle diameters The ITO distribution liquid which fully desalted according to the ion exchange and was obtained, using tradename SUFP-HX is added. the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag: -- 0.312%) which the above-mentioned noble-metals coat silver particle and the ITO particle finally distributed Pt: 0.0325%, ITO:0.12%, water : 12.3% and EA:87.23% are obtained. And while using the glass substrate with which weight average molecular weight diluted so that SiO_2 solid-content (silicon oxide) concentration might become

0.8% using the silica-sol liquid of 1920, and it was heated by 35 more degrees C. Except having carried out the spin coat of the application liquid for transparent conductive-layer formation, and the silica-sol liquid the condition for 60 seconds by 150rpm, and having stiffened 210 degrees C for 20 minutes. It carried out like the example 8 and the glass substrate with a transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing a noble-metals coat silver particle and an ITO particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component, i.e., the transparent conductivity base material concerning an example 11, was obtained.

[0067] And the film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1. Moreover, the reflective profile of the transparent conductivity base material concerning the manufactured example 11 is shown in drawing 17, and a transparency profile is shown in drawing 18.

[0068] The colloidal-dispersion liquid of a silver particle prepared by the same method as the [example 1 of comparison] example 1 is used. the application liquid for transparent conductive-layer formation (Ag: -- 0.3%) which the silver particle of 6.9nm of mean particle diameters distributed, without carrying out golden coating. Water : except having obtained 4.0%, EA:90.7%, and DAA:5.0%. It carried out like the example 1 and the transparent conductivity base material concerning a glass substrate 1, i.e., the example of comparison, with the transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing a silver particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component was obtained.

[0069] And the film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1. Moreover, the reflective profile of the transparent conductivity base material concerning the manufactured example 1 of comparison is shown in drawing 1 and drawing 11, and a transparency profile is shown in drawing 2 and drawing 12.

[0070] the application liquid for transparent conductive-layer formation (the Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. make --) with which the ITO particle of 30nm of the [example 2 of comparison] mean particle diameters was distributed by the solvent Tradename solvent deasphalting-104 and ITO:2% on the glass substrate (soda lime glass with a thickness of 3mm) heated by 40 degrees C. After carrying out a spin coat (for 150rpm and 60 seconds), the spin coat (for 150rpm and 60 seconds) of the silica-sol liquid continuously diluted so that SiO₂ solid-content (silicon oxide) concentration might become 1.0% is carried out. Furthermore, it was made to harden for 30 minutes and 180 degrees C of transparent conductivity base materials concerning a glass substrate 2, i.e., the example of comparison, with the transparent two-layer film which consisted of a transparent conductive layer containing an ITO particle and a transparent coat layer which consists of the silicate film which makes silicon oxide a principal component were obtained.

[0071] And the film property of the transparent two-layer film formed on the glass substrate is shown in the following table 1. Moreover, the reflective profile of the transparent conductivity base material concerning the manufactured example 2 of comparison is shown in drawing 1.

[0072]

[Table 1]

	膜 粒 子 の 口 径	白金のコーテ ィング厚(注1)	表面抵抗 (Ω/\square)	可視光線 透過率(%)	透過率の標準 偏差(注2)	ヘーズ 値(%)	ボトム反射率(%) /ボトム波長(nm)
実施例1	Ag-Au	26.0 \square 口部	490	72.7	3.29	0	0.1/515
実施例2	Ag-Au	35.6 \square 口部	390	69.4	2.00	0.1	0.05/495
実施例3	Ag-Au	11.7 \square 口部	395	72.5	2.72	0.1	0.08/505
実施例4	Ag-Au	10.2 \square 口部	473	73.1	4.89	0	0.08/510
実施例5	Ag-Au + ITO	18.7 \square 口部	458	74.8	3.01	0.4	0.48/540
実施例6	Ag-Au + ATO	18.6 \square 口部	534	74.2	3.04	0.2	0.81/530
実施例7	Ag-Au	17.9 \square 口部	313	71.2	2.40	0	0.02/465
実施例8	Ag-Pt	10.2 \square 口部	858	71.6	2.31	0	0.07/525
実施例9	Ag-Au-Pt	19.2 \square 口部	553	70.4	2.48	0.1	0.08/510
実施例10	Ag-Pt	10.4 \square 口部	728	70.0	2.35	0.1	0.07/525
実施例11	Ag-Pt + ITO	10.4 \square 口部	457	69.7	1.75	0.4	0.15/570
比較例1	Ag	—	980	70.9	6.67	0.1	0.23/485
比較例2	ITO	—	16000	93.3	—	0.2	0.83/540

注1：銀100 \square 口部に対する含有しくは白金単体または金、白金複合体(白金団)のコーティング厚である。

注2：可視光線波長域(380~780nm)の5nmおきの各波長における透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率(%)に対する値である。

[0073] The surface-electrical-resistance value of the transparent two-layer film which was under brine 5% and prepared the transparent conductivity base material concerning the "weathering-test" examples 1-11 and the transparent conductivity base material concerning the example 1 of comparison on the transparent substrate (glass substrate), and membranous appearance were investigated. This result is shown in the following table 2.

[0074]

[Table 2]

	表面抵抗 (Ω/\square)		2層膜外観 (透過率、ヘーズ値、反射)
	初期値	5%食塩水浸漬後の値	
実施例1	490	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例2	390	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例3	395	3時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。24時間浸漬で、表面抵抗値 $3.1\text{ k}\Omega/\square$ に変化	1時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び反射プロファイル変化なし。24時間浸漬で、反射色が若干変化。
実施例4	473	3時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。24時間浸漬で、表面抵抗値 $620\Omega/\square$ に変化。	1時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び反射プロファイル変化なし。24時間浸漬で、反射色が若干変化。
実施例5	456	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例6	534	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例7	313	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例8	658	6時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。24時間浸漬で、表面抵抗値 $755\Omega/\square$ に変化。	6時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び反射プロファイル変化なし。24時間浸漬で、反射色が若干変化。
実施例9	553	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例10	728	6時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。24時間浸漬で、表面抵抗値 $1031\Omega/\square$ に変化	6時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び反射プロファイル変化なし。24時間浸漬で、反射色が若干変化。
実施例11	457	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
比較例1	980	15分浸漬で表面抵抗値、 $>10^6\Omega/\square$ で測定不可に。	30分浸漬でヘーズ値上昇。10時間浸漬で、透明2層膜の一部が剥離する。

[0075] "Criticism ***

(1) It is checked that the value of the surface electrical resistance (Ω/\square) of the transparent two-layer film concerning each example and the standard deviation of permeability is remarkably improved compared with the value of the transparent two-layer film concerning each example of comparison so that clearly from the result shown in Table 1. Moreover, in the transparent conductivity base material of an example 1 and an example 8, it is also checked that the very flat transparency profile is obtained so that clearly from comparison of the transparency profile of the transparent conductivity base material concerning the example 1 and example 8 which were shown in drawing 2 and drawing 12, and the transparency profile of the transparent conductivity base material concerning the example 1 of comparison. Moreover, in the transparent conductivity base material which starts an example 1 and an example 8 compared with the examples 1 and 2 of comparison, it is checked that the reflection property in a visible-ray wavelength region is also improved so that clearly from the reflective profile of drawing 1 and drawing 11.

(2) Moreover, it is checked that the weatherability of the transparent two-layer film applied to each example compared with the transparent two-layer film concerning the example 1 of comparison is also improved remarkably so that clearly from the result shown in Table 2.

(3) Next, when the visible-ray permeability of the transparent conductivity base material concerning the examples 1-7 which have applied the noble-metals coat silver particle coated with the golden simple substance is compared, the visible-ray permeability of the example 5 in which ITO was included so that it might be checked from Table 1, and the example 6 in which ATO was included shows the high value compared with other examples.

[0076] on the other hand, a value with the surface electrical resistance of the example 11 in which ITO was included so that it might be checked from Table 1 smallest when the surface electrical resistance of the transparent conductivity base material concerning the examples 8-11 which have applied the noble-metals coat silver particle coated with a platinum simple

~~substance or gold, and platinum complex is compared -- becoming -- **** -- and -- visible-ray permeability -- respectively --~~
~~abbreviation -- it is the same value namely, the example 11 -- the surface-electrical-resistance value of examples 8-10, and~~
~~abbreviation -- when the thickness of a transparent conductive layer is more thinly set up so that it may become the same, it is~~
~~shown that the visible-ray permeability of a transparent conductive layer can be made higher than examples 8-10~~

[0077] When conductive oxide particles, such as ITO and ATO, are included in a transparent conductive layer from this etc., it is checked that improvement in the film permeability in a transparent conductive layer can be aimed at.

(4) In addition, although the noble-metals coat silver particle is prepared as the above-mentioned aurate and a platinate in examples 1-11 with the application of an auric-acid potassium and a platinic-acid potassium, the experiment which replaced with auric-acid potassiums, such as this, and the platinic-acid potassium, and applied auric-acid sodium and platinic-acid sodium is also conducted.

[0078] And it is checking that perform the evaluation examination same also about the noble-metals coat silver particle obtained with the application of auric-acid sodium and platinic-acid sodium as examples 1-11, and the same evaluation is obtained.

[0079]

[Effect of the Invention] Since the transparent conductive layer which constitutes one side of a transparent two-layer film makes the principal component the noble-metals coat silver particle of 1-100nm of mean particle diameters and the binder matrix which coated the front face with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum according to the transparent conductivity base material concerning invention according to claim 1 to 6, it has the acid-resisting effect and the transmitted-light profile which were excellent compared with the conventional transparent conductivity base material, and it has good weatherability and good conductivity.

[0080] Moreover, since it is heat-treating according to the manufacture method of the transparent conductivity base material concerning invention according to claim 7 to 12 after applying the coating liquid which makes a principal component the noble-metals coat silver particle of 1-100nm of mean particle diameters distributed by a solvent and this solvent on a transparent substrate and applying the application liquid for transparent coat stratification subsequently, it has the effect that it is a low cost and the transparent conductivity base material concerning claims 1-6 can manufacture simple.

[0081] Furthermore, according to the display concerning invention according to claim 13, since a transparent conductivity base material according to claim 1 to 6 carries out the transparent two-layer film side outside and is incorporated as a front board, surface reflection of the display screen is suppressed and the high electric-field shielding effect is provided.

[Translation done.]

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The transparent conductivity base material characterized by the above-mentioned transparent conductive layer making the principal component the noble-metals coat silver particle of 1-100nm of mean particle diameters by which the front face of a silver particle was coated with gold, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum, and the binder matrix in a transparent conductivity base material equipped with the transparent two-layer film which consisted of a transparent substrate, and the transparent conductive layer formed one by one on this transparent substrate and a transparent coat layer.

[Claim 2] The transparent conductivity base material according to claim 1 to which the amount of coating of the gold in the above-mentioned noble-metals coat silver particle, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum is characterized by being set as the range of the 5 - 100 weight section to the silver 100 weight section.

[Claim 3] The transparent conductivity base material according to claim 1 or 2 characterized by containing the conductive oxide particle in the above-mentioned transparent conductive layer.

[Claim 4] The transparent conductivity base material according to claim 3 characterized by the above-mentioned conductive oxide particles being one or more sorts of particles chosen from the tin oxide, the tin antimony oxide, or the indium stannic-acid ghost.

[Claim 5] The transparent conductivity base material according to claim 1 to 4 to which the above-mentioned binder matrix and transparent coat layer of a transparent conductive layer are characterized by making silicon oxide into a principal component.

[Claim 6] The transparent conductivity base material according to claim 1 to 5 characterized by for the surface electrical resistance of the above-mentioned transparent conductive layer being 10-3000ohm/**, and the standard deviation of the permeability of only the transparent two-layer film which does not contain the above-mentioned transparent substrate in each wavelength in every 5nm of a visible-ray wavelength region (380-780nm) being 0 - 5%.

[Claim 7] The manufacture method of the transparent conductivity base material characterized by heat-treating after applying the application liquid for transparent conductive-layer formation which makes a principal component the noble-metals coat silver particle of 1-100nm of mean particle diameters distributed by a solvent and this solvent in the manufacture method of a transparent conductivity base material according to claim 1 on the above-mentioned transparent substrate and applying the application liquid for transparent coat stratification subsequently.

[Claim 8] The manufacture method of a transparent conductivity base material according to claim 7 that the amount of coating of the gold in the above-mentioned noble-metals coat silver particle, a platinum simple substance, or the complex of gold and platinum is characterized by being set as the range of the 5 - 100 weight section to the silver 100 weight section.

[Claim 9] The manufacture method of the transparent conductivity base material according to claim 7 or 8 characterized by containing the conductive oxide particle in the above-mentioned application liquid for transparent conductive-layer formation.

[Claim 10] The manufacture method of the transparent conductivity base material according to claim 9 characterized by the above-mentioned conductive oxide particles being one or more sorts of particles chosen from the tin oxide, the tin antimony oxide, or the indium stannic-acid ghost.

[Claim 11] The manufacture method of the transparent conductivity base material according to claim 7 to 10 characterized by containing the inorganic binder which constitutes the binder matrix of a transparent conductive layer in the above-mentioned application liquid for transparent conductive-layer formation.

[Claim 12] The manufacture method of a transparent conductivity base material according to claim 7 to 11 that the above-mentioned application liquid for transparent coat stratification is characterized by making the silica sol into a principal component.

[Claim 13] Display characterized by for a transparent conductivity base material according to claim 1 to 6 carrying out the transparent two-layer film side outside, and incorporating it as the above-mentioned front board in display equipped with the main part of equipment, and the front board arranged at this front-face side.

[Translation done.]

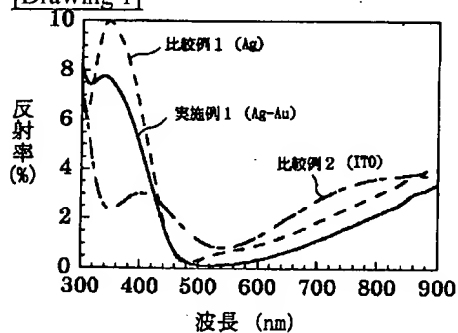
NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

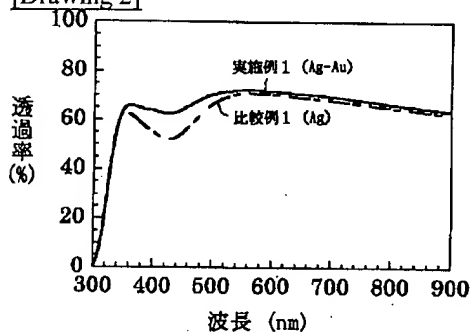
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

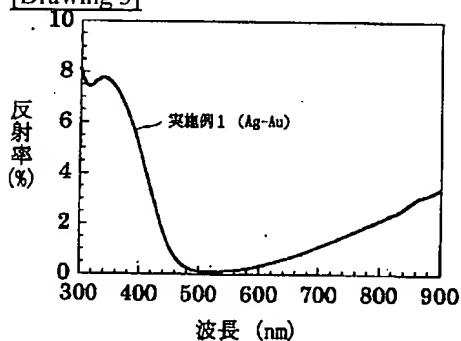
[Drawing 1]



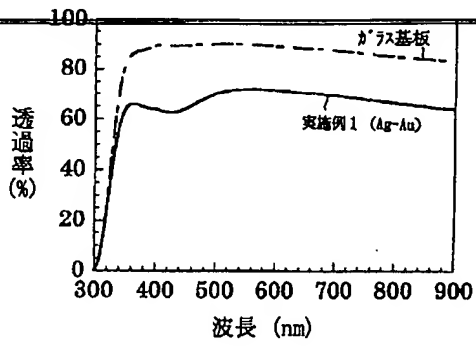
[Drawing 2]



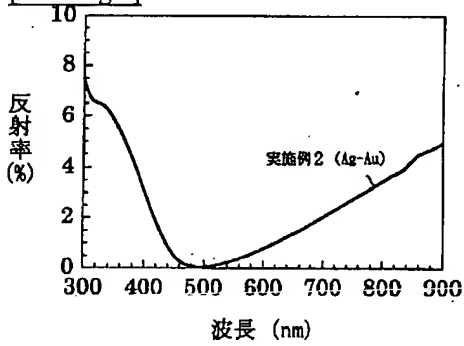
[Drawing 3]



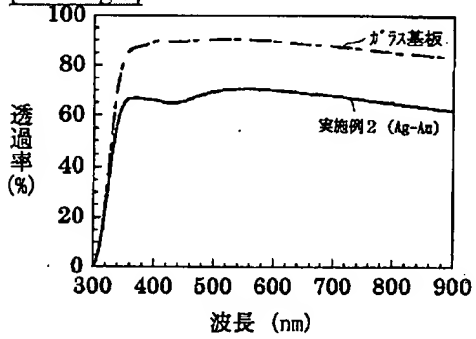
[Drawing 4]



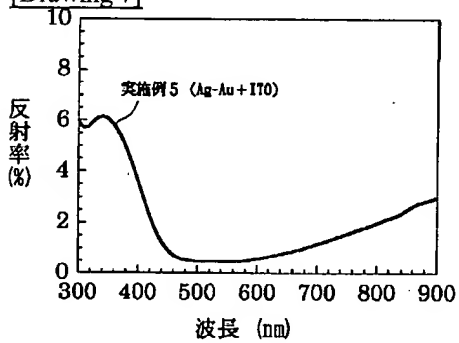
[Drawing 5]



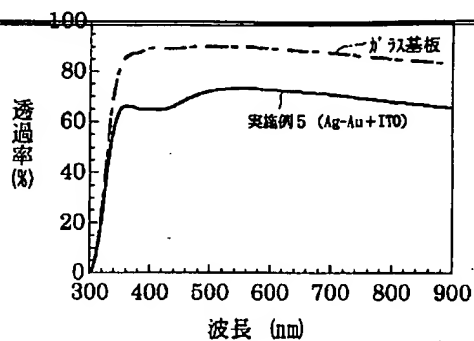
[Drawing 6]



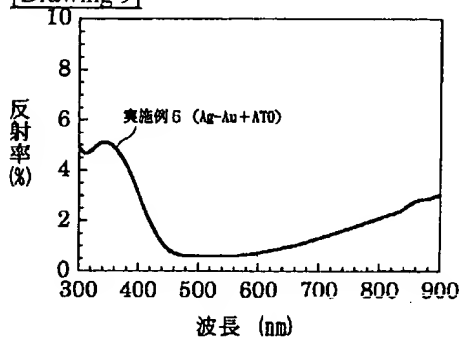
[Drawing 7]



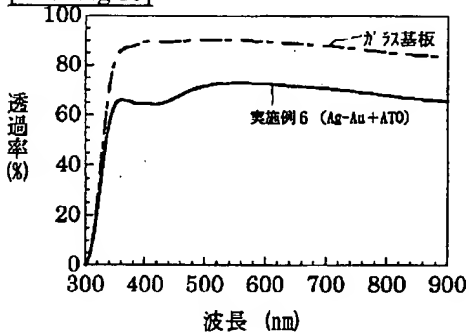
[Drawing 8]



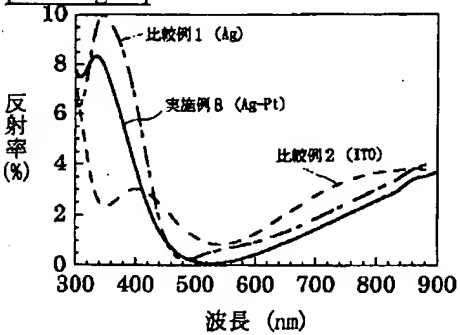
[Drawing 9]



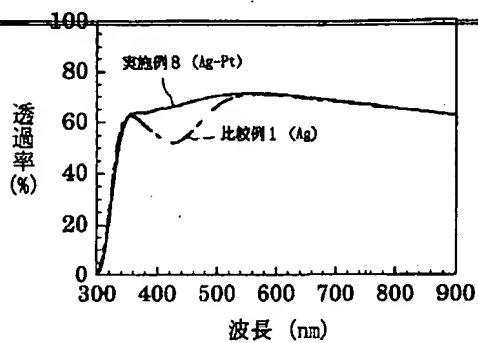
[Drawing 10]



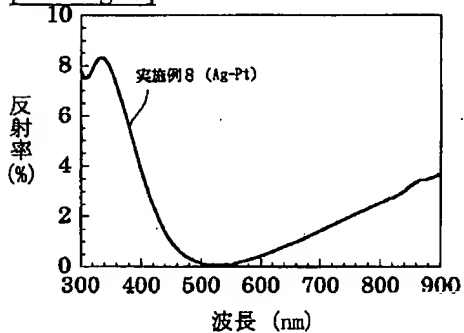
[Drawing 11]



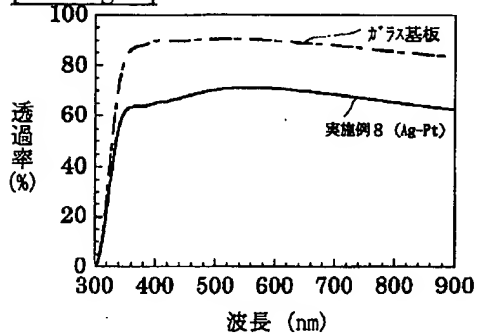
[Drawing 12]



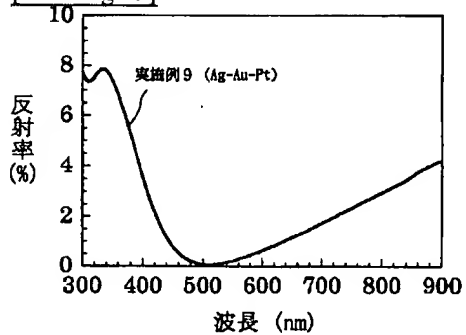
[Drawing 13]



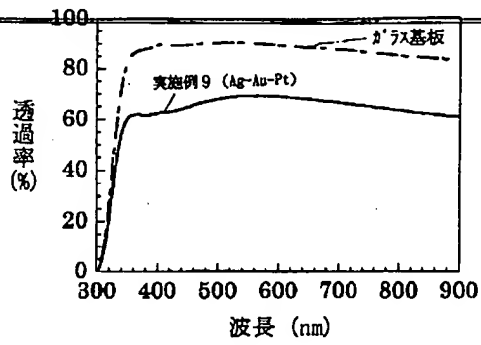
[Drawing 14]



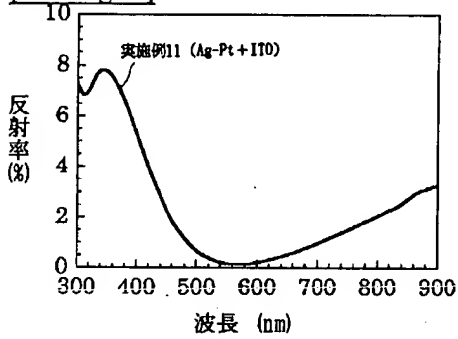
[Drawing 15]



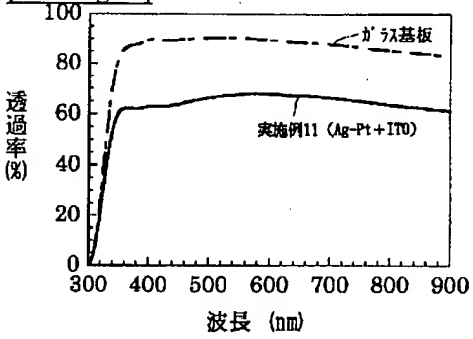
[Drawing 16]



[Drawing 17]



[Drawing 18]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-203943

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14 A
G 0 9 F 9/30	3 7 0	G 0 9 F 9/30 3 7 0 Z
H 0 1 B 13/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00 5 0 3 B

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平10-287271	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成10年(1998) 9月24日	(72) 発明者	行延 雅也 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友 金属鉱山株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平9-309350	(72) 発明者	加藤 賢二 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友 金属鉱山株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平9(1997)10月23日	(74) 代理人	弁理士 上田 章三
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平9-332401		
(32) 優先日	平9(1997)11月17日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 透明導電性基材とその製造方法およびこの基材が適用された表示装置

(57) 【要約】

【課題】 耐候性、導電性等に優れしかも製造コストの低減が図れる透明導電性基材とその製造方法を提供し合わせてこの透明導電性基材が適用された表示装置を提供すること。

【解決手段】 この透明導電性基材は、透明基板およびこの透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明2層膜を備える透明導電性基材を前提とし、透明導電層が、表面に金若しくは白金単体または金と白金の複合体をコーティングした平均粒径1〜100nmの貴金属コート銀微粒子とバインダーマトリックスとを主成分としていることを特徴とする。そして、この透明導電性基材は、従来の透明導電性基材に較べ優れた反射防止効果と透過光線プロファイルを有し、かつ良好な耐候性と導電性を有している。また、この透明導電性基材が適用された表示装置は表示画面の表面反射が抑制されかつ高い電界シールド効果を具備している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板、および、この透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明2層膜を備える透明導電性基材において、

上記透明導電層が、銀微粒子の表面に金若しくは白金単体または金と白金の複合体がコーティングされた平均粒径1～100nmの貴金属コート銀微粒子とバインダーマトリックスを主成分としていることを特徴とする透明導電性基材。

【請求項2】上記貴金属コート銀微粒子における金若しくは白金単体または金と白金の複合体のコーティング量が、銀100重量部に対し5～100重量部の範囲に設定されていることを特徴とする請求項1記載の透明導電性基材。

【請求項3】上記透明導電層内に導電性酸化物微粒子が含まれていることを特徴とする請求項1または2記載の透明導電性基材。

【請求項4】上記導電性酸化物微粒子が、酸化錫、錫アンチモン酸化物またはインジウム錫酸化物から選択された1種以上の微粒子であることを特徴とする請求項3記載の透明導電性基材。

【請求項5】透明導電層の上記バインダーマトリックスおよび透明コート層が、酸化ケイ素を主成分としていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の透明導電性基材。

【請求項6】上記透明導電層の表面抵抗が10～3000Ω/□であり、かつ、可視光線波長域(380～780nm)の5nmおきの各波長における上記透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率の標準偏差が0～5%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の透明導電性基材。

【請求項7】請求項1記載の透明導電性基材の製造方法において、

溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径1～100nmの貴金属コート銀微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗布液を上記透明基板上に塗布し、次いで透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理することを特徴とする透明導電性基材の製造方法。

【請求項8】上記貴金属コート銀微粒子における金若しくは白金単体または金と白金の複合体のコーティング量が、銀100重量部に対し5～100重量部の範囲に設定されていることを特徴とする請求項7記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項9】上記透明導電層形成用塗布液内に、導電性酸化物微粒子が含まれていることを特徴とする請求項7または8記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項10】上記導電性酸化物微粒子が、酸化錫、錫アンチモン酸化物またはインジウム錫酸化物から選択された1種以上の微粒子であることを特徴とする請求項9記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項11】上記透明導電層形成用塗布液内に、透明導電層のバインダーマトリックスを構成する無機バインダーが含まれていることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項12】上記透明コート層形成用塗布液が、シリカゾルを主成分としていることを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項13】装置本体とこの前面側に配置された前面板とを備える表示装置において、

上記前面板として、請求項1～6のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明2層膜側を外面にして組込まれていることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明基板とこの上に順次形成された透明導電層と透明コート層から成る透明2層膜を備え、例えばブラウン管(CRT)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、蛍光表示管(VFD)、液晶ディスプレイ(LCD)等表示装置の前面板等に利用される透明導電性基材に係り、特に、耐候性、導電性等に優れしかも製造コストの低減が図れる透明導電性基材の改良とその製造方法およびこの透明導電性基材が適用された表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のオフィスオートメーション(OA)化によりオフィスに多くのOA機器が導入され、OA機器のディスプレイと向き合って終日作業を行わねばならないという環境が最近珍しくない。

【0003】ところで、OA機器の一例としてコンピュータの陰極線管(上記ブラウン管とも称する:CRT)等に接して仕事を行う場合、表示画面が見やすく、視覚疲労を感じさせないことの他に、CRT表面の帯電によるほこりの付着や電撃ショックがないこと等が要求されている。更に、これ等に加えて最近では、CRTから発生する低周波電磁波の人体に対する悪影響が懸念され、このような電磁波が外部に漏洩しないことがCRTに対して望まれている。

【0004】そして、上記電磁波は偏向コイルやフライバックトランスから発生し、テレビジョンの大型化に伴って益々大量の電磁波が周囲に漏洩する傾向にある。

【0005】ところで、磁界の漏洩は偏向コイルの形状を変えるなどの工夫で大部分を防止することができる。一方、電界の漏洩もCRTの前面ガラス表面に透明導電層を形成することにより防止することが可能である。

【0006】このような電界の漏洩に対する防止方法は、近年、帯電防止のために取られてきた対策と原理的には同一である。しかし、上記透明導電層は、帯電防止用に形成されていた導電層よりもはるかに高い導電性が求められている。すなわち、帯電防止用には表面抵抗で10⁸Ω/□程度で十分とされているが、漏洩電界を防

ぐ(電界シールド)ためには、少なくとも $10^6 \Omega/\square$ 以下、好ましくは $10^3 \Omega/\square$ 以下である低抵抗の透明導電層を形成する必要がある。

【0007】そこで、上記要求に対処するため、従来よりいくつかの提案がなされているが、その中でも低コストでかつ低い表面抵抗を実現できる方法として、導電性微粒子をアルキルシリケート等の無機バインダーと共に溶媒中に分散した透明導電層形成用塗布液を、CRTの前面ガラスに塗布・乾燥後、 200°C 以下の温度で焼成する方法が知られている。

【0008】そして、この透明導電層形成用塗布液を用いた方法は、真空蒸着やスパッタ法等の他の透明導電層の形成方法に比べてはるかに簡便であり、製造コストも低く、CRTに処理可能な電界シールドとして極めて有利な方法である。

【0009】この方法に用いられる上記透明導電層形成用塗布液として、導電性微粒子にインジウム錫酸化物(ITO)を適用したものが知られている。しかし、得られる膜の表面抵抗が $10^4 \sim 10^6 \Omega/\square$ と高いため、漏洩電界を十分に遮蔽するには電界キャンセル用の補正回路が必要となることから、その分、製造コストが割高となる問題があった。一方、上記導電性微粒子に金属粉を用いた透明導電層形成用塗布液では、ITOを用いた塗布液に比べ、若干、膜の透過率が低くなるものの、 $10^2 \sim 10^3 \Omega/\square$ という低抵抗膜が得られる。従って、上述した補正回路が必要なくなるためコスト的に有利となり、今後主流になると思われる。

【0010】そして、上記透明導電層形成用塗布液に適用される金属微粒子としては、特開平8-77832号公報や特開平9-55175号公報等に示されるように空気中で酸化され難い、銀、金、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属に限られている。これは、貴金属以外の金属微粒子、例えば、鉄、ニッケル、コバルト等が適用された場合、大気雰囲気下でこれ等金属微粒子の表面に酸化皮膜が必ず形成されてしまい透明導電層として良好な導電性が得られなくなるからである。

【0011】また、一方では表示画面を見易くするために、フェイスパネル表面に防眩処理を施して画面の反射を抑えることも行われている。この防眩処理は、微細な凹凸を設けて表面の拡散反射を増加させる方法によってもなされるが、この方法を用いた場合、解像度が低下して画質が落ちるためあまり好ましい方法とはいえない。従って、むしろ反射光が入射光に対して破壊的干渉を生ずるように、透明皮膜の屈折率と膜厚とを制御する干渉法によって防眩処理を行うことが好ましい。このような干渉法により低反射効果を得るため、一般的には高屈折率膜と低屈折率膜の光学的膜厚をそれぞれ $1/4\lambda$ と $1/4\lambda$ 、あるいは $1/2\lambda$ と $1/4\lambda$ に設定した二層構造膜が採用されており、前述のインジウム錫酸化物(ITO)微粒子からなる膜もこの種の高屈折率膜として用

いられている。

【0012】尚、金属においては、光学定数($n-i$ 、 k 、 n :屈折率、 $i^2=-1$ 、 k :消衰係数)のうち、 n の値は小さいが k の値がITO等と比べ極端に大きい。ため、金属微粒子からなる透明導電層を用いた場合でも、ITO(高屈折率膜)と同様に、二層構造膜で光の干渉による反射防止効果が得られる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来の透明導電層形成用塗布液に適用される金属微粒子としては、上述したように銀、金、白金、ロジウム、パラジウムなどの貴金属に限定されているが、これ等の電気抵抗を比較した場合、白金、ロジウム、パラジウムの比抵抗は、それぞれ 10.6 、 5.1 、 $10.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ で、銀、金の 1.62 、 $2.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ に比べて高いため、表面抵抗の低い透明導電層を形成するには銀微粒子や金微粒子を適用した方が有利であった。

【0014】しかし、銀微粒子を適用した場合、硫化や食塩水による劣化が激しく耐候性に問題があり、他方、金微粒子を適用した場合、上記耐候性の問題はなくなるが白金微粒子、ロジウム微粒子、パラジウム微粒子等が適用された場合と同様にコスト上の問題を有していた。更に、金微粒子を適用した場合には、金特有の光学特性により形成された透明導電層自体が可視光線の一部を吸収するため、可視光線全域でフラットな透過光線プロファイルが要求されるCRTなど表示装置の表示面には適用できない問題点を有していた。

【0015】本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、耐候性、導電性などに優れ、しかも製造コストの低減が図れる透明導電性基材とその製造方法を提供し、合わせてこの透明導電性基材が適用された表示装置を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1に係る発明は、透明基板、および、この透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明2層膜を備える透明導電性基材を前提とし、上記透明導電層が、銀微粒子の表面に金若しくは白金単体または金と白金の複合体がコーティングされた平均粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の貴金属コート銀微粒子とバインダーマトリックスを主成分としていることを特徴とし、また、請求項2に係る発明は、請求項1記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、上記貴金属コート銀微粒子における金若しくは白金単体または金と白金の複合体のコーティング量が、銀100重量部に対し $5 \sim 100$ 重量部の範囲に設定されていることを特徴とするものである。

【0017】次に、請求項3に係る発明は、請求項1または2記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、上記透明導電層内に導電性酸化物微粒子が含まれていることを特徴とし、請求項4に係る発明は、請求項3記載の

透明導電性基材を前提とし、上記導電性酸化物微粒子が、酸化錫、錫アンチモン酸化物またはインジウム錫酸化物から選択された1種以上の微粒子であることを特徴とするものである。

【0018】また、請求項5に係る発明は、請求項1～4のいずれかに記載の透明導電性基材を前提とし、透明導電層の上記バインダーマトリックスおよび透明コート層が、酸化ケイ素を主成分としていることを特徴とし、請求項6に係る発明は、請求項1～5のいずれかに記載の透明導電性基材を前提とし、上記透明導電層の表面抵抗が10～3000Ω/□であり、かつ、可視光線波長域(380～780nm)の5nmおきの各波長における上記透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率の標準偏差が0～5%であることを特徴とするものである。

【0019】次に、請求項7～12に係る発明は上記透明導電性基材の製造方法を特定した発明に関する。

【0020】すなわち、請求項7に係る発明は、請求項1記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径1～100nmの貴金属コート銀微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗布液を上記透明基板上に塗布し、次いで透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理することを特徴とし、請求項8に係る発明は、請求項7記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記貴金属コート銀微粒子における金若しくは白金単体または金と白金の複合体のコーティング量が、銀100重量部に対し5～100重量部の範囲に設定されていることを特徴とするものである。

【0021】また、請求項9に係る発明は、請求項7または8記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記透明導電層形成用塗布液内に、導電性酸化物微粒子が含まれていることを特徴とし、請求項10に係る発明は、請求項9記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記導電性酸化物微粒子が、酸化錫、錫アンチモン酸化物またはインジウム錫酸化物から選択された1種以上の微粒子であることを特徴とする。

【0022】また、請求項11に係る発明は、請求項7～10のいずれかに記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記透明導電層形成用塗布液内に、透明導電層のバインダーマトリックスを構成する無機バインダーが含まれていることを特徴とし、請求項12に係る発明は、請求項7～11のいずれかに記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、上記透明コート層形成用塗布液が、シリカゾルを主成分としていることを特徴とするものである。

【0023】次に、請求項13に係る発明は、装置本体とこの前面側に配置された前面板とを備える表示装置を前提とし、上記前面板として、請求項1～6のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明2層膜側を外面にして組込まれていることを特徴とするものである。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0025】まず、本発明は、金若しくは白金が化学的に安定で、耐候性、耐薬品性、耐酸化性等に優れているため、銀微粒子の表面に金若しくは白金単体または金と白金の複合体をコーティングすればその化学的安定性を高めることができるという考え方に基づいている。また、白金の電気抵抗は、上述したように銀、金に比べて若干高いが、金若しくは白金単体または金と白金の複合体材料は上記銀微粒子表面のコーティング層として適用されていることから銀の良好な導電性を損なうこともない。尚、上記金若しくは白金単体または金と白金の複合体を銀微粒子にコーティングする代わりに、銀を金若しくは白金または金並びに白金と合金化させて合金微粒子とし、上述した耐候性等の特性を改善させる方法も考えられるが、この方法では微粒子全体における金若しくは白金単体、または金と白金の濃度を高くする必要があることから多量の金若しくは白金、または金と白金を必要としコスト的に難がある。以上の考えから、本発明においては、透明導電層形成用塗布液における金属微粒子として、銀微粒子の表面に金若しくは白金単体または金と白金の複合体がコーティングされた貴金属コート銀微粒子を適用することで上述した問題点の解決を図っている。

【0026】すなわち、銀微粒子の表面に金若しくは白金単体または金と白金の複合体をコーティングすると、貴金属コート銀微粒子内部の銀が金若しくは白金単体または金と白金の複合体により保護されるため、耐候性、耐薬品性等が著しく改善される。例えば、銀微粒子と、酸化ケイ素を主成分とするバインダーマトリックスから成る透明導電層を5%食塩水に浸漬すると、食塩水中の塩素イオンと透明導電層の銀微粒子が反応して1時間以内の短時間で著しく劣化し、透明導電層における膜の剥離さえ生じるが、金若しくは白金単体または金と白金の複合体がコーティングされた貴金属コート銀微粒子を適用した透明導電層の場合には、金若しくは白金単体または金、白金複合体のコーティング量にもよるが24時間以上の浸漬でも透明導電層は全く変化せず、優れた耐候性を示す。また、金並びに白金は大気中で酸化しないため、酸化による電気抵抗の劣化もなく、貴金属コート銀微粒子が適用された透明導電層は、銀微粒子が適用された透明導電層の表面抵抗よりも優れている。

【0027】ここで、本発明における上記貴金属コート銀微粒子は、その平均粒径が1～100nmであることを要する(請求項1)。1nm未満の場合、この微粒子の製造は困難であり、更に、塗液中で凝集し易く実用的でない。また、100nmを越えると、形成された透明導電層の可視光線透過率が低くなり過ぎてしまい、仮に、膜厚を薄く設定して可視光線透過率を高めた場合でも、表面抵抗が高くなり過ぎてしまい実用的ではない

からである。尚、ここでいう平均粒径とは、透過電子顕微鏡（TEM）で観察される微粒子の平均粒径を示している。

【0028】次に、上記貴金属コート銀微粒子において、金若しくは白金単体または金、白金複合体のコーティング量は、銀100重量部に対し5～100重量部の範囲に設定することが望ましく（請求項2）、好ましくは10～50重量部の範囲に設定するとよい。金若しくは白金単体または金、白金複合体のコーティング量が5重量部未満だと、コーティングの保護効果が弱まって耐

候性が若干悪くなる場合があり、逆に、100重量部を越えるとコスト的に難があるからである。

【0029】尚、透明導電層における膜透過率の向上を図る目的で、透明導電層内に酸化錫、錫アンチモン酸化物またはインジウム錫酸化物から選択された1種以上の導電性酸化物微粒子を加えてもよい（請求項3、請求項4）。この場合、透明導電層内の貴金属コート銀微粒子と導電性酸化物微粒子の配合比は、貴金属コート銀微粒子100重量部に対し導電性酸化物微粒子1～200重量部、好ましくは10～100重量部の範囲に設定するとよい。導電性酸化物微粒子の配合量が1重量部未満だと、導電性酸化物微粒子添加の効果がみられず、逆に200重量部を越えると、透明導電層の抵抗が高くなり過ぎてしまい実用的ではないからである。また、上記貴金属コート銀微粒子と同様、導電性酸化物微粒子の平均粒径は1～100nm程度が好ましい。

【0030】次に、上記貴金属コート銀微粒子を含有する透明導電層形成用塗布液は、以下の方法でこれを製造することができる。すなわち、既知の方法〔例えば、Ca rey-Lea法、Am.J.Sci.、37、47（1889）、Am.J.Sci.、38（1889）〕により、銀微粒子のコロイド分散液を調製した後、この分散液にヒドラジン等の還元剤を加え、更にそこに金酸塩若しくは白金酸塩の溶液、または金酸塩と白金酸塩の混合溶液を加えることにより銀微粒子に対し金若しくは白金単体、または金、白金複合体のコーティングを行い、貴金属コート銀微粒子分散液が得られる。尚、金酸塩と白金酸塩の上記混合溶液を用いる方法に代えて金酸塩の溶液と白金酸塩の溶液を別々に加え、金、白金複合体がコーティングされた貴金属コート銀微粒子分散液を調製することも可能である。また、必要により、金若しくは白金単体または金、白金複合体のコーティング工程で、銀微粒子のコロイド分散液、金酸塩の溶液、白金酸塩の溶液、金酸塩と白金酸塩の混合溶液の少なくともいずれか一つ、または、それぞれに少量の分散剤を加えてもよい。この後、透析、電気透析、イオン交換、限外濾過等の方法で分散液内の電解質濃度を下げることが好ましい。これは、電解質濃度を下げないとコロイドは電解質で一般に凝集してしまうからであり、この現象は、Schulze-Hardy則としても知られている。尚、同様の理由から、上記貴金属コート銀微粒子分散液

内若しくは透明導電層形成用塗布液内に、酸化錫、錫アンチモン酸化物またはインジウム錫酸化物から選択された導電性酸化物微粒子を配合する場合も、これ等導電性酸化物微粒子若しくはその分散液の脱塩を十分に行っておくことが望ましい。そして、最終的には、得られた貴金属コート銀微粒子分散液からの濃縮脱水、有機溶剤等の添加による成分調整（微粒子濃度、水分濃度等）等がなされ、上記透明導電層形成用塗布液が調製される。この透明導電層形成用塗布液において、銀微粒子表面に金若しくは白金単体または金と白金の複合体がコーティングされていることの根拠は、透過電子顕微鏡（TEM）による粒子観察と成分分析（EDX：エネルギー分散型X線解析装置）にて、金若しくは白金単体または金、白金複合体のコーティング前後で粒子径がほとんど変化してないこと、および、金若しくは白金単体または金、白金複合体の分布が各粒子に対して一様であること、更にはEXAFS（Extended X-ray Absorption Fine Structure：広域X線吸収微細構造）解析による金若しくは白金単体または金、白金複合体の配位数から技術的に確認されている。

【0031】尚、銀微粒子に対する金、白金複合体の被覆形態については、金、白金複合体のコーティング工程で金酸塩の溶液と白金酸塩の溶液を適用するか、金酸塩と白金酸塩の混合溶液を適用するかの違いにより、また、これ等溶液の配合タイミングや適用する金酸塩と白金酸塩の濃度の違い等により各種の形態が考えられる。すなわち、これ等条件の違いにより銀微粒子の全表面若しくは一部を金が被覆しかつその全体を白金が被覆していたり、この逆に銀微粒子の全表面若しくは一部を白金が被覆しかつその全体を金が被覆していたり、あるいは、銀微粒子の全表面を互いに重なることなく白金と金がそれぞれ単体でまたは合金化された状態で被覆している形態等が考えられる。

【0032】また、上記方法において銀微粒子表面への金若しくは白金単体または金、白金複合体のコーティング反応が起こるのは、金酸塩、白金酸塩の還元により金、白金が生じる際に、既に液中に微細な銀微粒子が大量に存在するため、金、白金が単独で核発生（均一核発生）するよりも、銀微粒子を核としてその表面に成長する方がエネルギー的に有利な条件で進行するからである。

【0033】このように本発明に係る透明導電性基材は、ガラス基板、プラスチック基板等の透明基板、および、この透明基板上に形成された平均粒径1～100nmの貴金属コート銀微粒子とバインダーマトリックスを主成分とする透明導電層の下層と、この透明導電層上に形成された透明コート層の上層から成る透明2層膜とでその主要部が構成されている。

【0034】そして、透明基板上に上記透明2層膜を形成するには以下の方法でこれを行うことができる。例え

ば、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径1~100nmの貴金属コート銀微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗布液を、ガラス基板、プラスチック基板等の透明基板上にスプレーコート、スピンコート、ワイヤーバーコート、ドクターブレードコート等の手法にて塗布し、必要に応じて乾燥した後、例えばシリカゾル等を主成分とする透明コート層形成用塗布液を上記した手法によりオーバーコートする。次に、オーバーコートした後、例えば50~250℃程度の温度で加熱処理を施しオーバーコートした透明コート層形成用塗布液の硬化を行って

上記透明2層膜を形成する(請求項7)。尚、50~250℃程度の加熱処理では、貴金属コート銀微粒子は金若しくは白金単体または金と白金の複合体で保護されているため問題を生じないが、銀微粒子であると200℃を超えた場合に酸化拡散により表面抵抗値が上昇し膜の劣化が生じる。

【0035】ここで、シリカゾル等を主成分とする透明コート層形成用塗布液を上記した手法によりオーバーコートした際、予め塗布された貴金属コート銀微粒子を主成分とする透明コート層形成用塗布液により形成された貴金属コート銀微粒子層の隙間に、オーバーコートしたシリカゾル液(このシリカゾル液は上記加熱処理により酸化ケイ素を主成分とするバインダーマトリックスとなる)がしみ込むことで、導電性の向上、強度の向上、耐候性の向上が同時に達成される。更に、貴金属コート銀微粒子が酸化ケイ素を主成分とする上記バインダーマトリックス中に分散された透明導電層の光学定数($n-k$)において、屈折率 n はさほど大きくないが消衰係数 k が大きいため、上記透明導電層と透明コート層の透明2層膜構造により、透明2層膜の反射率を大幅に低下できる。そして、図1に示すように、ITO微粒子(比較例2)や銀微粒子(比較例1)が適用された場合と比較しても、金単体がコーティングされた貴金属コート銀微粒子(実施例1)を用いた場合、可視光線の短波長域(380~500nm)で反射率が改善される。また、透明2層膜の透過光線プロファイルも、図2に示すように、可視光線の短波長域で、銀微粒子に金単体をコーティングすることで改善される。例えば、可視光線波長域(380~780nm)の5nmおきの各波長での透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率について、その標準偏差を比較すると、銀微粒子(比較例1)を用いた場合7%程度あるが、銀微粒子に貴金属コートする(実施例1~11)と2~3%程度の小さな値となり、非常にフラットな透過プロファイルが得られている(請求項6)。これら透明2層膜の反射、透過特性が改善される理由については未だ明らかでないが、銀微粒子に金若しくは白金単体または金と白金の複合体をコーティングしたことによる金属微粒子の表面プラズモンの変化が考えられる。

【0036】ここで、上記透明コート層形成用塗布液に

適用されるシリカゾルとしては、オルトアルキルシリケートに水や酸触媒を加えて加水分解し、脱水縮重合を進ませた重合物、あるいは既に4~5量体まで加水分解縮重合を進ませた市販のアルキルシリケート溶液を、さらに加水分解と脱水縮重合を進行させた重合物等を利用することができる。尚、脱水縮重合が進行すると、溶液粘度が上昇して最終的には固化してしまうので、脱水縮重合の度合いについては、ガラス基板やプラスチック基板などの透明基板上に塗布可能な上限粘度以下のところに調整する。但し、脱水縮重合の度合いは上記上限粘度以下のレベルであれば特に指定されないが、膜強度、耐候性等を考慮すると重量平均分子量で500から3000程度が好ましい。そして、アルキルシリケート部分加水分解重合物は、透明2層膜の加熱焼成時に脱水縮重合反応がほぼ完結して、硬いシリケート膜(酸化ケイ素を主成分とする膜)になる。尚、上記シリカゾルに、弗化マグネシウム微粒子、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等を加え、透明コート層の屈折率を調節して透明2層膜の反射率を変えることも可能である。

【0037】また、上記透明導電層の形成工程において、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径1~100nmの貴金属コート銀微粒子に加え、バインダーマトリックスを構成する無機バインダー成分としてのシリカゾル液が配合された透明導電層形成用塗布液を用いてもよい(請求項11)。この場合においても、シリカゾル液が含まれる透明導電層形成用塗布液を塗布し、必要に応じて乾燥させた後に透明コート層形成用塗布液を上記した手法によりオーバーコートすることで、同様の透明2層膜が得られる。尚、透明導電層形成用塗布液内に導電性酸化物微粒子を配合する場合と同様の理由から、透明導電層形成用塗布液内に配合する上記シリカゾル液についてもその脱塩を十分に行っておくことが望ましい。

【0038】以上説明したように本発明に係る透明導電性基材は、従来よりも優れた反射防止効果と透過光線プロファイルを有し、かつ、良好な耐候性と高い電界シールド効果を有するため、例えば、上述したブラウン管(CRT)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、液晶ディスプレイ(LCD)等表示装置においてその一部を構成する前面板等に適用することができる。

【0039】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、本文中の『%』は、透過率、反射率、ヘーズ値の(%)を除いて『重量%』を示し、また『部』は『重量部』を示している。

【0040】[実施例1] 前述のCarey-Lea法により銀微粒子のコロイド分散液を調製した。具体的には、9%

硝酸銀水溶液33gに、23%硫酸鉄(II)水溶液39gと37.5%クエン酸ナトリウム水溶液48gの混合液を加えた後、沈降物をろ過・洗浄した後、純水を加えて、銀微粒子のコロイド分散液(Ag:0.45%)を調製した。この銀微粒子のコロイド分散液15gに、1%ヒドラジン水溶液0.5gを加えて攪拌しながら、金酸カリウム[KAu(OH)₄]水溶液(Au:0.1%)15gと2%高分子分散剤水溶液0.3gの混合液を加え、金単体がコーティングされた貴金属コート銀微粒子のコロイド分散液を得た。この貴金属コート銀微粒子のコロイド分散液をイオン交換樹脂(三菱化学社製商品名ダイイオンSK1B, SA20AP)で脱塩した後、限外ろ過により濃縮した液に、エタノール(EA)、ジASETONアルコール(DAA)を加え、貴金属コート銀微粒子が含まれる透明導電層形成用塗布液(Ag:0.217%, Au:0.057%, 水:11.8%, EA:82.9%, DAA:5.0%)を得た。得られた透明導電層形成用塗布液を透過電子顕微鏡で観察した結果、貴金属コート銀微粒子の平均粒径は、7.2nmであった。

【0041】次に、貴金属コート銀微粒子が含まれる透明導電層形成用塗布液を、40℃に加熱されたガラス基板(厚さ3mmのソーダライムガラス)上に、スピコート(130rpm, 60秒間)した後、続けて、シリカゾル液をスピコート(130rpm, 60秒間)し、さらに、180℃、20分間硬化させて、貴金属コート銀微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例1に係る透明導電性基材を得た。

【0042】ここで、上記シリカゾル液は、メチルシリケート51(コロコート社製商品名)を19.6部、エタノール57.8部、1%硝酸水溶液7.9部、純水14.7部を用いて、SiO₂(酸化ケイ素)固形分濃度が10%のものを調製し、最終的に、SiO₂固形分濃度が0.7%となるようにイソプロピルアルコール(IPA)とn-ブタノール(NBA)の混合物(IPA/NBA=3/1)により希釈して得ている。

【0043】そして、ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性(表面抵抗、可視光線透過率、透過率の標準偏差、ヘーズ値、ボトム反射率/ボトム波長)を以下の表1に示す。尚、上記ボトム反射率とは透明導電性基材の反射プロファイルにおいて極小の反射率をいい、ボトム波長とは反射率が極小における波長を意味している。また、製造された実施例1に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図1と図3に、また、透過プロファイルを図2と図4に合わせて示す。

【0044】尚、表1において可視光線波長域(380~780nm)の5nmおきの各波長における透明基板(ガラス基板)を含まない透明2層膜だけの透過率は、

以下の様にして求められている。すなわち、

透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率(%) =

[(透明基板ごと測定した透過率) / (透明基板の透過率)] × 100

ここで、本明細書においては、特に言及しない限り、透過率としては、透明基板ごと(すなわち透明基板を含む透明2層膜のことで上記透明導電性基材を意味する)測定した値を用いている。

【0045】また、透明2層膜の表面抵抗は、三菱化学(株)製の表面抵抗計コレスタP(MCP-T400)を用いて測定した。ヘーズ値と可視光線透過率は、透明基板ごと、村上色彩技術研究所製のヘーズメーター(HR-200)を用いて測定した。反射率、及び反射・透過プロファイルは、日立製作所(株)製の分光光度計(U-4000)を用いて測定した。また、貴金属コート銀微粒子の粒径は日本電子製の透過電子顕微鏡で評価している。

【0046】[実施例2] 実施例1と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液を用い、1.5%ヒドラジン水溶液と金酸カリウム水溶液(Au:0.15%)を用いて、平均粒径6.3nmの貴金属コート銀微粒子が分散した透明導電層形成用塗布液(Ag:0.221%, Au:0.079%, 水:5.0%, EA:89.7%, DAA:5.0%)を得、かつ、シリカゾル液のSiO₂(酸化ケイ素)固形分濃度が0.65%となるように希釈した以外は、実施例1と同様に行い、貴金属コート銀微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例2に係る透明導電性基材を得た。

【0047】そして、ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。また、製造された実施例2に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図5に、また、透過プロファイルを図6に示す。

【0048】[実施例3] 実施例1と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液を用い、0.5%ヒドラジン水溶液と金酸カリウム水溶液(Au:0.05%)を用いて、平均粒径6.8nmの貴金属コート銀微粒子が分散した透明導電層形成用塗布液(Ag:0.24%, Au:0.028%, 水:3.7%, EA:91.0%, DAA:5.0%)を得、かつ、シリカゾル液のSiO₂(酸化ケイ素)固形分濃度が0.65%となるように希釈した以外は、実施例1と同様に行い、貴金属コート銀微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例3に係る透明導電性基材を得た。

【0049】ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。

【0050】[実施例4] 実施例1と同様の方法で調製

した銀微粒子のコロイド分散液を用い、還元剤としてのヒドラジン水溶液を加えずに、攪拌しながら、金酸カリウム水溶液 (Au: 0.05%) 15gを加え、金と銀の置換反応により、貴金属コート銀微粒子のコロイド分散液を得、かつ、平均粒径6.5nmの貴金属コート銀微粒子が分散した透明導電層形成用塗布液 (Ag: 0.245%, Au: 0.025%, 水: 7.6%, EA: 87.1%, DAA: 5.0%) を得た以外は、実施例1と同様に行い、貴金属コート銀微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例4に係る透明導電性基材を得た。

【0051】ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。

【0052】[実施例5] 実施例1と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液を用い、1%ヒドラジン水溶液0.4gと金酸カリウム水溶液 (Au: 0.075%) を用いて、平均粒径7.1nmの貴金属コート銀微粒子が分散した溶液を得た。次に、この溶液内に、平均粒径0.03μmのインジウム錫酸化物 (ITO) 微粒子 (住友金属鉱山社製、商品名SUFP-HX) を用い、かつイオン交換により十分に脱塩して得られたITO分散液を加えて、最終的に貴金属コート銀微粒子とITO微粒子が分散した透明導電層形成用塗布液 (Ag: 0.294%, Au: 0.049%, ITO: 0.1%, 水: 9.7%, EA: 84.95%, DAA: 4.9%) を得、かつ、重量平均分子量が1920のシリカゾル液を用い、SiO₂ (酸化ケイ素) 固形分濃度が0.8%となるように希釈し、更に35℃に加熱されたガラス基板を用いると共に、透明導電層形成用塗布液とシリカゾル液を150rpmで60秒間の条件でスピコートし、かつ、210℃、20分間硬化させた以外は、実施例1と同様に行い、貴金属コート銀微粒子とITO微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例5に係る透明導電性基材を得た。

【0053】そして、ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。また、製造された実施例5に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図7に、また、透過プロファイルを図8に示す。

【0054】[実施例6] 実施例1と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液を用い、1%ヒドラジン水溶液0.4gと金酸カリウム水溶液 (Au: 0.075%) を用いて、平均粒径7.1nmの貴金属コート銀微粒子が分散した溶液を得た。次に、この溶液内に、平均粒径0.01μmのアンチモン錫酸化物 (ATO) 微粒子 (石原産業社製、商品名SN-100P) を用い、かつイオン交換により十分に脱塩して得られたATO分散

液を加えて、最終的に貴金属コート銀微粒子とATO微粒子が分散した透明導電層形成用塗布液 (Ag: 0.29%, Au: 0.048%, ATO: 0.174%, 水: 11.0%, EA: 83.58, DAA: 4.9%) を得、かつ、重量平均分子量が1920のシリカゾル液を用い、SiO₂ (酸化ケイ素) 固形分濃度が0.8%となるように希釈し、更に35℃に加熱されたガラス基板を用いると共に、透明導電層形成用塗布液とシリカゾル液を150rpmで60秒間の条件でスピコートし、かつ、210℃、20分間硬化させた以外は、実施例1と同様に行い、貴金属コート銀微粒子とATO微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例6に係る透明導電性基材を得た。

【0055】そして、ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。また、製造された実施例6に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図9に、また、透過プロファイルを図10に示す。

【0056】[実施例7] 実施例1と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液を用い、1%ヒドラジン水溶液0.4gと金酸カリウム水溶液 (Au: 0.075%) を用いて、貴金属コート銀微粒子の分散濃縮液を得、これに無機バインダーとしてのテトラメチルシリケートの4量体 (コルコート社製商品名メチルシリケート51) を含んだ溶液を加えて、平均粒径7.0nmの貴金属コート銀微粒子が分散した透明導電層形成用塗布液 (Ag: 0.29%, Au: 0.052%, SiO₂: 0.02%, 水: 8.78%, EA: 85.85%, DAA: 5.0%) を得、かつ、重量平均分子量が2460のシリカゾル液を用い、SiO₂ (酸化ケイ素) 固形分濃度が0.7%となるように希釈し、更に35℃に加熱されたガラス基板を用いると共に、透明導電層形成用塗布液とシリカゾル液を150rpmで60秒間の条件でスピコートし、かつ、210℃、20分間硬化させた以外は、実施例1と同様に行い、貴金属コート銀微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例7に係る透明導電性基材を得た。

【0057】ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。

【0058】[実施例8] 9%硝酸銀水溶液33gに、23%硫酸鉄(II)水溶液39gと37.5%クエン酸ナトリウム水溶液48gの混合液を加えた後、沈降物をろ過・洗浄した後、純水を加えて、銀微粒子のコロイド分散液 (Ag: 0.49%) を調製した。この銀微粒子のコロイド分散液240gにヒドラジン1水和物 (N₂H₄·H₂O) の1%水溶液5gを加えて攪拌しながら、白金(IV)酸カリウム [K₂Pt(OH)₆] 水溶液 (P

t:0.06%)200gを加え、白金単体がコーティングされた貴金属コート銀微粒子のコロイド分散液を得た。この貴金属コート銀微粒子のコロイド分散液を、限外濾過により濃縮した後、この濃縮液に純水を加えて再び限外濾過により濃縮する工程を繰返して得た脱塩された濃縮液に、エタノール(EA)、ジASETONアルコール(DAA)を加え、透明導電層形成用塗布液(Ag:0.245%、Pt:0.025%、水:7.48%、EA:87.25%、DAA:5.0%)を得た。得られた透明導電層形成用塗布液を透過電子顕微鏡で観察した結果、貴金属コート銀微粒子の平均粒径は、9.2nmであった。

【0059】次に、この透明導電層形成用塗布液を、40℃に加熱されたガラス基板(厚さ3mmのソーダライムガラス)上に、スピコート(130rpm,60秒間)した後、続けて、シリカゾル液をスピコート(130rpm,60秒間)し、さらに、180℃、20分間硬化させて、貴金属コート銀微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例8に係る透明導電性基材を得た。

【0060】ここで、上記シリカゾル液は、メチルシリケート51(コルコート社製商品名)を19.6部、エタノール57.8部、1%硝酸水溶液7.9部、純水14.7部を用いて、SiO₂(酸化ケイ素)固形分濃度が10%のものを調製し、最終的に、SiO₂固形分濃度が0.65%となるようにイソプロピルアルコール(IPA)とn-ブタノール(NBA)の混合物(IPA/NBA=3/1)により希釈して得ている。

【0061】そして、ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。また、製造された実施例8に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図11と図13に、また、透過プロファイルを図12と図14に合わせて示す。

【0062】[実施例9]実施例8と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液を用い、かつ、ヒドラジン1水和物(N₂H₄・H₂O)の1%水溶液6.3gと、金酸塩[KAu(OH)₄]水溶液(Au:0.098%)121gおよび白金酸カリウム[K₂Pt(OH)₆]水溶液(Pt:0.065%)121gの混合溶液を用いて、金と白金の複合体がコーティングされた平均粒径11.7nmの貴金属コート銀微粒子を分散した透明導電層形成用塗布液(Ag:0.26%、Au:0.03%、Pt:0.02%、水:7.48%、EA:87.2%、DAA:5.0%)を得た。得た以外は、実施例8と同様に行い、貴金属コート銀微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例9に係る透明導電性基材

を得た。

【0063】そして、ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。また、製造された実施例9に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図15に、また、透過プロファイルを図16に示す。

【0064】[実施例10]実施例8と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液を用い、還元剤としての上記ヒドラジン水溶液を加えずに、攪拌しながら、白金酸カリウム[K₂Pt(OH)₆]水溶液(Pt:0.064%)203gを加え、白金と銀の置換反応により、白金がコーティングされた平均粒径9.2nmの貴金属コート銀微粒子を分散した透明導電層形成用塗布液(Ag:0.24%、Pt:0.025%、水:9.2%、EA:85.53%、DAA:5.0%)を得た。得た以外は、実施例8と同様に行い、貴金属コート銀微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち実施例10に係る透明導電性基材を得た。

【0065】ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。

【0066】[実施例11]実施例8と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液(Ag:0.49%)240gを用い、還元剤としての上記ヒドラジン水溶液を加えずに、攪拌しながら、白金酸カリウム[K₂Pt(OH)₆]水溶液(Pt:0.064%)203gを加え、白金と銀の置換反応により、白金がコーティングされた平均粒径9.2nmの貴金属コート銀微粒子を分散した溶液を得た。次に、この溶液内に、平均粒径0.03μmのインジウム錫酸化物(ITO)微粒子(住友金属鉱山社製、商品名SUFP-HX)を用い、かつイオン交換により十分に脱塩して得られたITO分散液を加えて、最終的に上記貴金属コート銀微粒子とITO微粒子が分散した透明導電層形成用塗布液(Ag:0.312%、Pt:0.0325%、ITO:0.12%、水:12.3%、EA:87.23%)を得、かつ、重量平均分子量が1920のシリカゾル液を用い、SiO₂(酸化ケイ素)固形分濃度が0.8%となるように希釈し、更に35℃に加熱されたガラス基板を用いると共に、透明導電層形成用塗布液とシリカゾル液を150rpmで60秒間の条件でスピコートし、かつ、210℃、20分間硬化させた以外は、実施例8と同様に行い、貴金属コート銀微粒子とITO微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例11に係る透明導電性基材を得た。

【0067】そして、ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。また、製造された実施例11に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図

17に、また、透過プロファイルを図18に示す。

【0068】[比較例1] 実施例1と同様の方法で調製した銀微粒子のコロイド分散液を用い、金コーティングせずに、平均粒径6.9nmの銀微粒子が分散した透明導電層形成用塗布液(Ag:0.3%、水:4.0%、EA:90.7%、DAA:5.0%)を得た以外は、実施例1と同様に行い、銀微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、比較例1に係る透明導電性基材を得た。

【0069】そして、ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。また、製造された比較例1に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図1と図11に、また、透過プロファイルを図2と図12に示す。

【0070】[比較例2] 平均粒径30nmのITO微粒子が溶剤に分散された透明導電層形成用塗布液(住友*

*金属鉱山社製、商品名SDA-104、ITO:2%)を40℃に加熱されたガラス基板(厚さ3mmのソーダライムガラス)上に、スピンコート(150rpm,60秒間)した後、続けて、SiO₂(酸化ケイ素)固形分濃度が1.0%となるように希釈したシリカゾル液をスピンコート(150rpm,60秒間)し、さらに、180℃、30分間硬化させて、ITO微粒子を含有する透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち比較例2に係る透明導電性基材を得た。

【0071】そして、ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。また、製造された比較例2に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図1に示す。

【0072】

【表1】

	微粒子の種類	貴金属のコーティング量(注1)	表面抵抗(Ω/□)	可視光線透過率(%)	透過率の標準偏差(注2)	ヘーズ値(%)	ボトム反射率(%) /ボトム波長(nm)
実施例1	Ag-Au	26.0重量部	490	72.7	3.29	0	0.1/515
実施例2	Ag-Au	35.6重量部	390	69.4	2.00	0.1	0.05/495
実施例3	Ag-Au	11.7重量部	395	72.5	2.72	0.1	0.08/505
実施例4	Ag-Au	10.2重量部	473	73.1	4.89	0	0.08/510
実施例5	Ag-Au+ITO	16.7重量部	456	74.8	3.01	0.4	0.46/540
実施例6	Ag-Au+ATO	16.6重量部	534	74.2	3.04	0.2	0.61/530
実施例7	Ag-Au	17.9重量部	313	71.2	2.40	0	0.02/465
実施例8	Ag-Pt	10.2重量部	658	71.6	2.31	0	0.07/525
実施例9	Ag-Au-Pt	19.2重量部	553	70.4	2.48	0.1	0.08/510
実施例10	Ag-Pt	10.4重量部	728	70.0	2.35	0.1	0.07/525
実施例11	Ag-Pt+ITO	10.4重量部	457	69.7	1.75	0.4	0.15/570
比較例1	Ag	—	980	70.9	6.67	0.1	0.23/485
比較例2	ITO	—	16000	93.3	—	0.2	0.83/540

注1: 銀100重量部に対する金若しくは白金単体または金、白金複合体(貴金属)のコーティング量である。

注2: 可視光線波長域(380~780nm)の5nmおきの各波長における透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率(%)に対する値である。

【0073】『耐候性試験』実施例1~11に係る透明導電性基材と比較例1に係る透明導電性基材を、5%食塩水に浸漬し、透明基板(ガラス基板)上に設けた透明2層膜の表面抵抗値、膜の外観を調べた。この結果を以※

※下の表2に示す。

【0074】

【表2】

	表面抵抗 (Ω/\square)		2層膜外観 (透過率、ヘーズ値、反射)
	初期値	5%食塩水浸漬後の値	
実施例1	490	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例2	390	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例3	395	3時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。24時間浸漬で、表面抵抗値3.1k Ω/\square に変化	1時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び反射プロファイル変化なし。24時間浸漬で、反射色が若干変化。
実施例4	473	3時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。24時間浸漬で、表面抵抗値620 Ω/\square に変化。	1時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び反射プロファイル変化なし。24時間浸漬で、反射色が若干変化。
実施例5	456	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例6	534	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例7	313	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例8	658	6時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。24時間浸漬で、表面抵抗値755 Ω/\square に変化。	6時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び反射プロファイル変化なし。24時間浸漬で、反射色が若干変化。
実施例9	553	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
実施例10	728	6時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。24時間浸漬で、表面抵抗値1031 Ω/\square に変化	6時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び反射プロファイル変化なし。24時間浸漬で、反射色が若干変化。
実施例11	457	24時間浸漬で、表面抵抗値変化なし。	24時間浸漬で、透過率、ヘーズ値、及び、反射プロファイル変化なし。
比較例1	980	15分浸漬で表面抵抗値、 $>10^6 \Omega/\square$ で測定不可に。	30分浸漬でヘーズ値上昇。10時間浸漬で、透明2層膜の一部が剥離する。

【0075】『評価』

(1) 表1に示された結果から明らかなように、各実施例に係る透明2層膜の表面抵抗 (Ω/\square) と透過率の標準偏差の値が、各比較例に係る透明2層膜の値と較べて著しく改善されていることが確認される。また、図2と図12に示された実施例1および実施例8に係る透明導電性基材の透過プロファイルと比較例1に係る透明導電性基材の透過プロファイルの比較から明らかなように、実施例1および実施例8の透明導電性基材では非常にフラットな透過プロファイルが得られていることも確認される。また、図1と図11の反射プロファイルから明らかなように、比較例1、2に較べて実施例1および実施

* 例8に係る透明導電性基材では可視光線波長域における反射特性も改善されていることが確認される。

(2) また、表2に示された結果から明らかなように、比較例1に係る透明2層膜に較べて各実施例に係る透明2層膜の耐候性も著しく改善されていることが確認される。

(3) 次に、金単体がコーティングされた貴金属コート銀微粒子を適用している実施例1〜7に係る透明導電性基材の可視光線透過率を比較した場合、表1から確認されるようにITOを含ませた実施例5とATOを含ませた実施例6の可視光線透過率が他の実施例に較べて高い値を示している。

【0076】他方、白金単体または金、白金複合体がコーティングされた貴金属コート銀微粒子を適用している実施例8～11に係る透明導電性基材の表面抵抗を比較した場合、表1から確認されるようにITOを含ませた実施例11の表面抵抗が一番小さな値になっており、かつ、可視光線透過率についてはそれぞれ略同一の値になっている。すなわち、実施例11で、実施例8～10の表面抵抗値と略同一となるように透明導電層の厚みをより薄く設定した場合、透明導電層の可視光線透過率を実施例8～10より高くできることを示している。

【0077】これ等からITOやATO等の導電性酸化物微粒子を透明導電層内に含ませた場合、透明導電層における膜透過率の向上を図れることが確認される。

(4)尚、実施例1～11においては、上記金酸塩と白金酸塩として金酸カリウムおよび白金酸カリウムを適用して貴金属コート銀微粒子を調製しているが、これ等金酸カリウムおよび白金酸カリウムに代えて金酸ナトリウムおよび白金酸ナトリウムを適用した実験も行っている。

【0078】そして、金酸ナトリウムおよび白金酸ナトリウムを適用して得られた貴金属コート銀微粒子についても実施例1～11と同様の評価試験を行い、かつ、同様の評価が得られることを確認している。

【0079】

【発明の効果】請求項1～6記載の発明に係る透明導電性基材によれば、透明2層膜の一方を構成する透明導電層が、表面に金若しくは白金単体または金と白金の複合体をコーティングした平均粒径1～100nmの貴金属コート銀微粒子とバインダーマトリックスとを主成分としているため、従来の透明導電性基材に較べ優れた反射防止効果と透過光線プロファイルを示すグラフ図。かつ、良好な耐候性と導電性を有している。

【0080】また、請求項7～12記載の発明に係る透明導電性基材の製造方法によれば、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径1～100nmの貴金属コート銀微粒子を主成分とする塗液を透明基板上に塗布し、次いで透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理しているため、請求項1～6に係る透明導電性基材を低コストでかつ簡便に製造できる効果を有している。

【0081】更に、請求項13記載の発明に係る表示装置によれば、前面板として請求項1～6のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明2層膜側を外面にして組込まれているため、表示画面の表面反射が抑制されかつ高い電界シールド効果を具備している。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1および比較例1～2に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図。

【図2】実施例1および比較例1に係る透明導電性基材の透過プロファイルを示すグラフ図。

【図3】実施例1に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図。

【図4】実施例1に係る透明導電性基材とこの基材の構成部材であるガラス基板の透過プロファイルを示すグラフ図。

【図5】実施例2に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図。

【図6】実施例2に係る透明導電性基材とこの基材の構成部材であるガラス基板の透過プロファイルを示すグラフ図。

【図7】実施例5に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図。

【図8】実施例5に係る透明導電性基材とこの基材の構成部材であるガラス基板の透過プロファイルを示すグラフ図。

【図9】実施例6に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図。

【図10】実施例6に係る透明導電性基材とこの基材の構成部材であるガラス基板の透過プロファイルを示すグラフ図。

【図11】実施例8および比較例1～2に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図。

【図12】実施例8および比較例1に係る透明導電性基材の透過プロファイルを示すグラフ図。

【図13】実施例8に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図。

【図14】実施例8に係る透明導電性基材とこの基材の構成部材であるガラス基板の透過プロファイルを示すグラフ図。

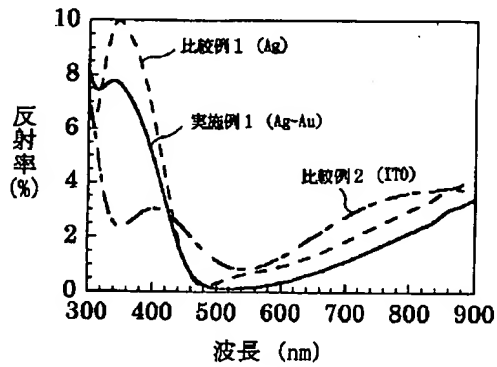
【図15】実施例9に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図。

【図16】実施例9に係る透明導電性基材とこの基材の構成部材であるガラス基板の透過プロファイルを示すグラフ図。

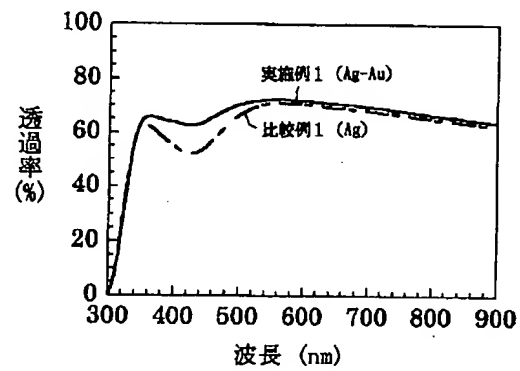
【図17】実施例11に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図。

【図18】実施例11に係る透明導電性基材とこの基材の構成部材であるガラス基板の透過プロファイルを示すグラフ図。

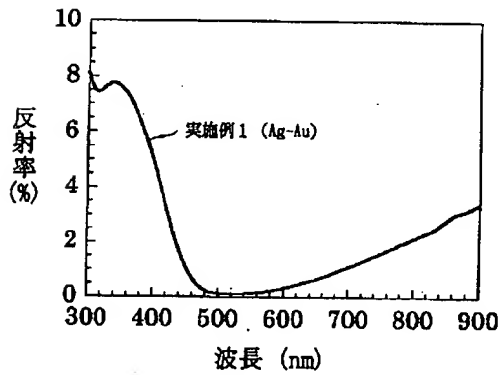
【図1】



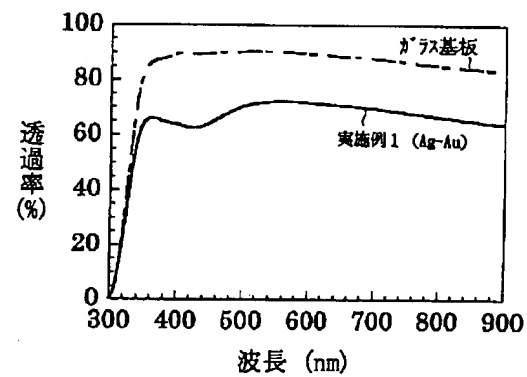
【図2】



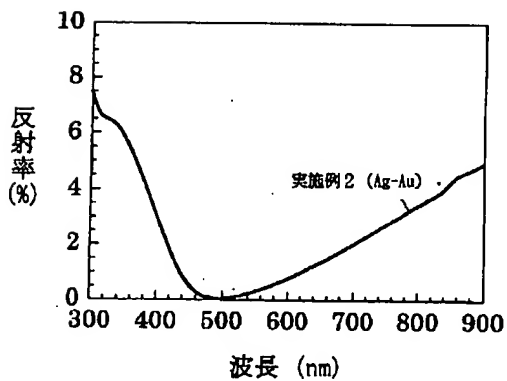
【図3】



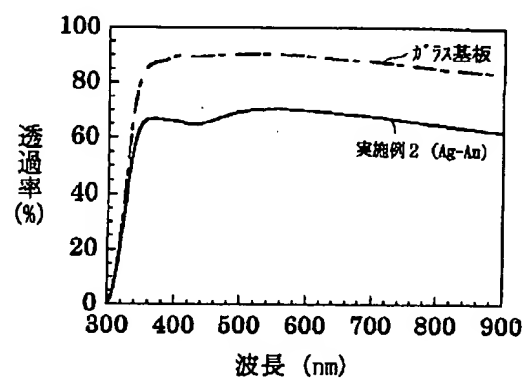
【図4】



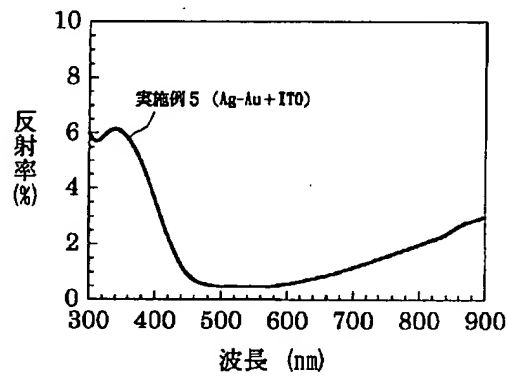
【図5】



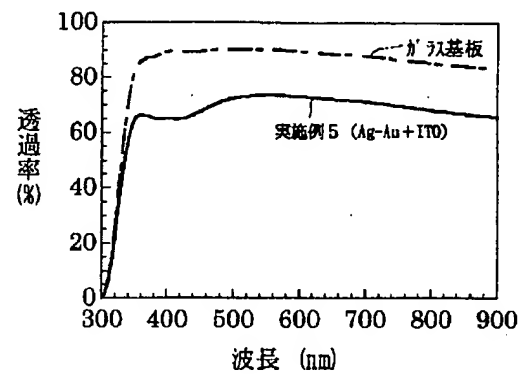
【図6】



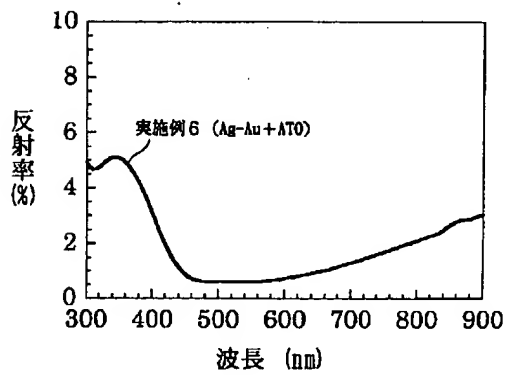
【図7】



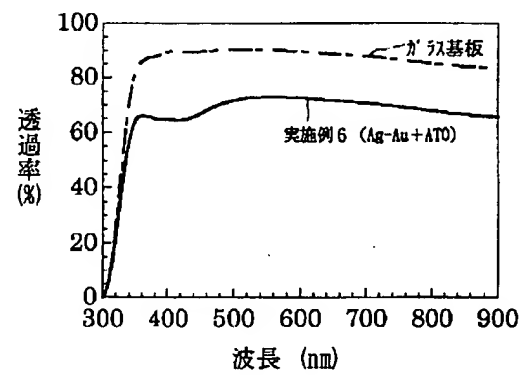
【図8】



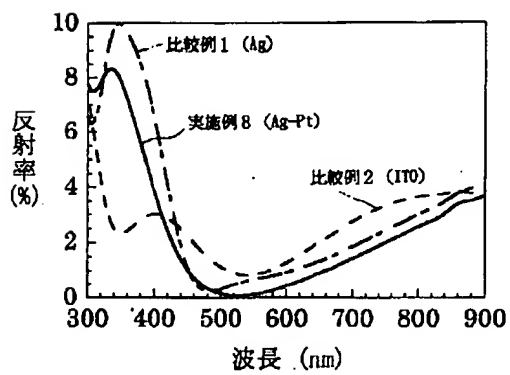
【図9】



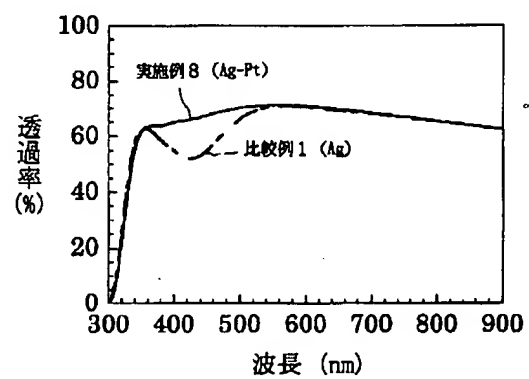
【図10】



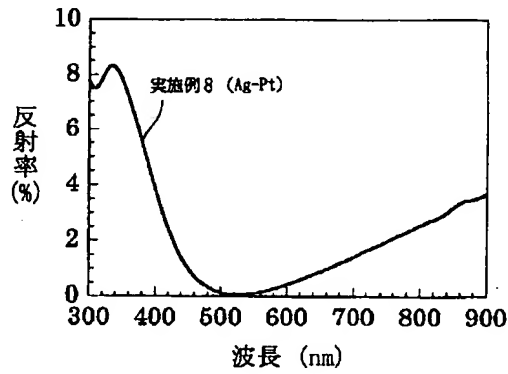
【図11】



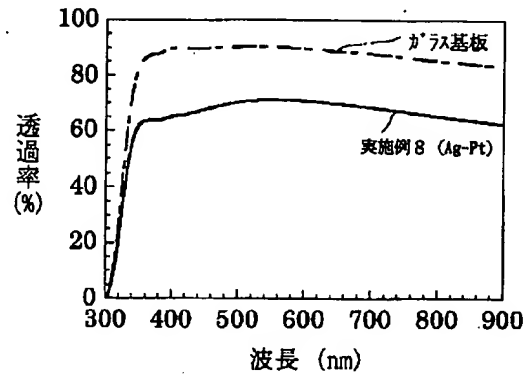
【図12】



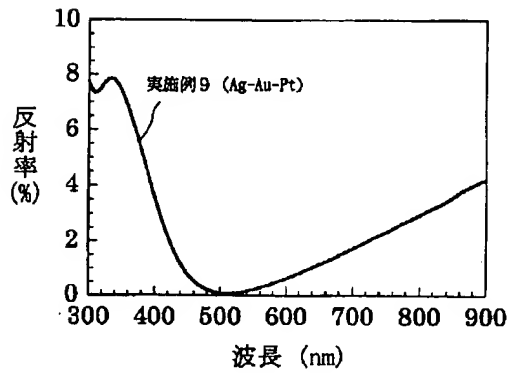
【図13】



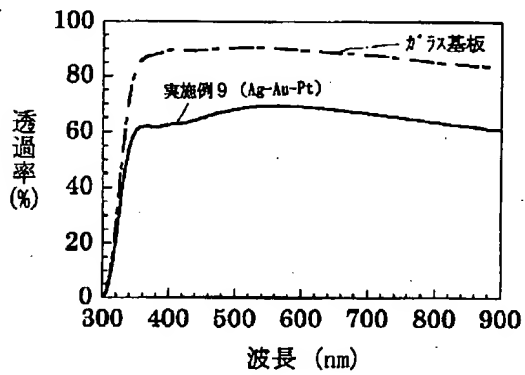
【図14】



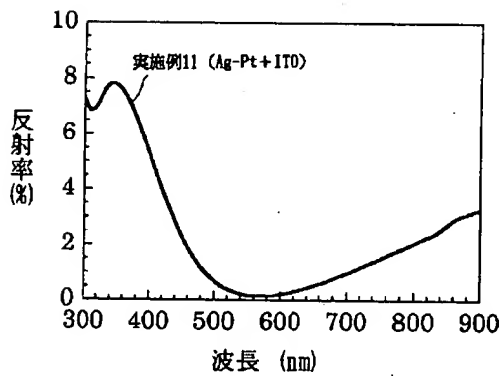
【図15】



【図16】



【図17】



【図18】

